АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXX

3
ВЫПУСК

МАРТ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЗАДАЧИ ЖУРНАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СВЕТЕ РЕШЕНИЙ XX СЪЕЗДА КПСС

Директивами XX съезда КПСС устанавливается всемерное развитие науки в Советском Союзе, расширение теоретических исследований во всех областях знаний, повышение роли научных учреждений в деле технического прогресса и организации производства.

Научный журнал является одним из важнейших средств, способствующих расширению теоретических работ, созданию направлений в науке и организующих научную мысль страны.

Расширение и углубление принципиальных, проблемных работ, создание, по выражению А. Н. Несмеянова, собственного научного задела выведет науку Советского Союза на первое место в мире. Отсюда вытекает важность резкого увеличения количества поисковых теоретических и экспериментальных работ, создания системы глубокой научной разведки.

Создавая и развивая новые направления в отдельных отраслях знания, научные учреждения должны всегда иметь в виду необходимость сосредоточения усилий и материальных ресурсов на разработке в первую очередь научных проблем, имеющих важное народнохозяйственное значение. При этом нужно добиваться быстрейшего доведения научного исследования до такой стадии, когда результаты работы с наименьшими затратами сил и средств могут быть внедрены в народное хозяйство.

Научный журнал является основным центром обмена научной мысли в стране. Журнал должен всегда выпукло представлять различные теоретические направления, обоснованные экспериментально, не содержащие бесплодных схоластических рассуждений общего характера и полезные с точки зрения их возможного применения на практике если не сегодняшнего, то завтрашнего дня.

Рост научной мысли невозможен без свободной творческой дискуссии ученых, работающих в одном или смежных направлениях науки в СССР и за границей. Партия учит нас, что только в условиях острой, деловой критики и самокритики может плодотворно развиваться любое новое направление в науке.

Физическая химия, находящаяся в пограничной области двух наук, охватывает огромное количество явлений, теоретическое изучение которых в большинстве случаев имеет непосредственный практический выход. Неоценимо познавательное значение теоретических и экспериментальных работ в области исследования строения вещества, привлекающих современные методы исследования — рентгеноструктурный и электронографический анализ, спектрометрию в большом диапазоне длин волн, масс-спектрографию, электронную микроскопию и т. д. Однако важным является не только аппаратурное оснащение, но и правильное истолкование результатов исследования.

Н. С. Хрущев в своем выступлении на XX съезде КПСС сказал, что наше идеологическое оружие мы должны держать всегда остро отточенным. Это особенно нужно иметь в виду ученым нашей страны, работающим в области исследования строения вещества, не допуская проникновения в ленинское учение о материи чуждой идеологии (например, неопозитивизму), в настоящее время часто пытающейся маскироваться под материализм.

Далее, к области физической химии относятся адсорбция, катализ и другие поверхностные явления, связанные с техникой рекуперации, ката-

литического крекинга и синтеза, диспергирования материалов, с флотацией; электрохимия, имеющая выход в область изыскания химических источников тока, полупроводниковых материалов, электрометаллургии и т. д.; химия больших молекул, достижения которой непосредственно используются в промышленности синтетических смол и волокон; фотохимия, учение о растворах, химическая термодинамика, радиационная химия и ряд других проблем.

Способствовать развитию этих и других направлений в химии, идейно и практически согласующихся с директивами XX съезда КПСС, является важнейшей задачей Журнала физической химии. Для решения этой задачи должен быть намечен ряд организационных мероприятий по созданию научного задела; некоторые из них были упомянуты выше.

Являясь журналом системы Академии наук, Журнал физической химии обязан проводить строгую дифференциацию статей по содержанию, избегая дублирования и подмены отраслевых журналов министерств. Необходимо внимательно следить за тематикой отраслевых журналов, активно откликаться на острые вопросы технологии производства, требующие быстрого разрешения. Здесь большую помощь могут оказать подбор научнотеоретических статей по данному направлению, научная информация, критические обзоры и библиографии.

Выход на передовые позиции в физической химии, как и в других науках, невозможен без применения современных методов исследования. Это условие, находящееся в поле зрения Журнала физической химии, выражается в публикации статей методического характера, знакомящих читателя не только с областями применения аппаратуры фабричного изготовления, но и с развитием экспериментаторской творческой мысли наших и зарубежных школ. Подобные публикации выполняют одновременно еще одну роль, указывая Министерству приборостроения на необходимость развития в его системе конструкторских направлений, обеспечивающих рост отечественной экспериментальной науки.

Поддерживая связь с передовыми учеными зарубежных стран, Журнал физической химии предоставляет им свои страницы для публикации наиболее интересных статей, характеризующих работу отдельных школ и направлений, что, безусловно, способствует укреплению международных научных связей, взаимной помощи при совместном выполнении программных работ и быстрейшему развитию мировой науки.

Вдохновляемые директивами XX съезда КПСС ученые нашей страны приложат все силы для выдвижения отечественной науки на первое место в мире и тем самым оправдают доверие и помощь, которые им оказывают Партия и Правительство.

О СТРУКТУРЕ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

А. И. Розловский

Расчеты абсолютной скорости реакции в пламени [1] позволяют уточнить решение важного в практическом отношении вопроса о пространственной структуре фронта пламени. Я. Б. Зельдович ввел представление об условном разделении фронта пламени на зоны подогрева и химической реакции. Основное количество вещества реагирует в зоне химической реакции, скорость которой вдоль всей зоны подогрева остается малой.

Существенный интерес представляет недостаточно выясненный вопрос о соотношениях геометрических протяженностей зон реакции и подогрева. Эти соотношения мы покажем на численных примерах для пламен смесей окиси углерода. Такие расчеты, основанные на установленных экспериментально кинетических закономерностях этой реакции, могут послужить полезным дополнением к выполнявшимся за последние годы прямым исследованиям структуры пламени [2, 3, 4].

Следует также учесть, что при изучении распределения температуры в пламени путем фотографирования в проходящем свете возможен ряд осложнений, отмечавшихся в работе К. С. Зарембо и Я. Б. Зельдовича [2], затрудняющих точную расшифровку фотографий. Применение термопар, в свою очередь, осложнено значительными тепловыми потерями вследствие излучения; не гарантировано и отсутствие каталитического эффекта. Наконец, смеси окиси углерода представляются автору более подходящим объектом для такого исследования, чем углеводородные смеси, поскольку известны кинетические закономерности реакции, и не возникает возможности стадийного превращения.

Для нахождения приближенного решения с учетом пространственного распределения источников тепла можно применить численное интегрирование уравнения теплопроводности в пламени (1—I)* с использованием полученных ранее кинетических характеристик процесса.

Поскольку нас интересует в первую очередь структура высокотемпературной зоны — зоны реакции, интегрирование начинается из точки $z=0$, $y=0$. Так как для φ используется приближенное уравнение (15—I), интегральная кривая не попадает точно в точку $z=1$, $y=0$; для зоны подогрева решение будет приближенным. Эта неточность неизбежна, так как и параметр m вычисляется также приближенно.

При горении смесей окиси углерода с избытком кислорода

$$m = \sqrt{2}/\varkappa\lambda = \sqrt{2}\,\Theta / T_b - T_0. \tag{1}$$

Для иллюстрации воспользуемся полученными данными о горении смеси 16,0% CO + 84,0% воздуха, у которой $\varkappa\lambda = 9{,}993$; $m = 0{,}1415$. Результаты численного интегрирования уравнения (1—I) представлены на рис. 1, на котором приведена также кривая $\varphi(z)$.

Учитывая, что $k, c = \text{const}$, $dH = cdT$, находим из уравнения (3—I):

$$y = \frac{dT/dx}{\sqrt{Q\Phi_m (T_b - T_0)/k}}, \tag{2}$$

* В дальнейшем изложении используются обозначения из предыдущей работы [1] в виде формул с двойным номером.

где Q — тепловой эффект реакции в кал/моль, Φ_m — выражено моль/см^3·сек.

При интегрировании (2) нужно выбрать начальную точку по координате x, положение которой произвольно; $x = 0$ при $z = \varepsilon$, $T = T_\varepsilon$. Будем считать $\varepsilon = 0{,}01$, $T_\varepsilon = T_b - 0{,}01\,(T_b - T_0)$,

$$x = \sqrt{\frac{k}{(T_b - T_0)\,Q\Phi_m}} \int\limits_{T_\varepsilon}^{T} \frac{dT}{y}\,. \tag{3}$$

Интеграл в правой части (3) берется численным способом. На рис. 2 представлены результаты вычислений T, Φ и z во фронте пламени

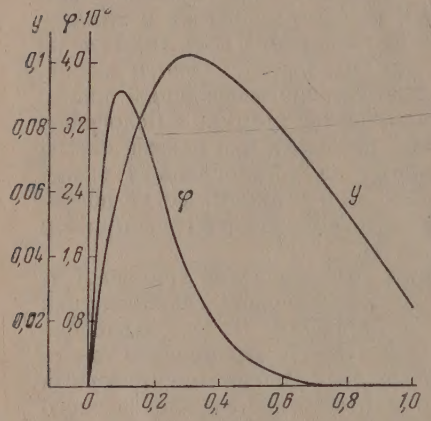


Рис. 1. Интегрирование уравнения(1—I) для смеси 16,0% CO + 84,0% воздуха

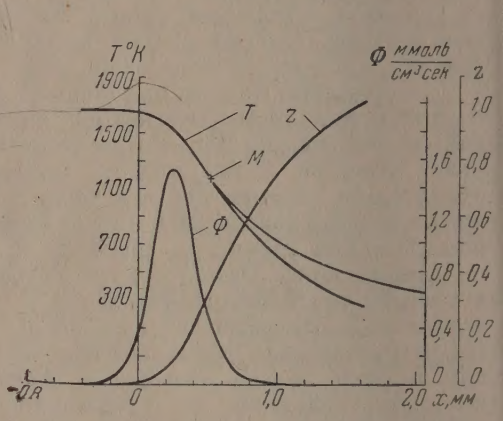


Рис. 2. Распределение температуры, концентрации и скорости реакции во фронте пламени смеси 16,0% CO + 84,0% воздуха

вышеуказанной смеси; напомним, что $z = a/a_0$. Как видно из рис. 2, найденное распределение температуры, концентрации и скорости реакции во фронте пламени вполне согласуется с известными качественными представлениями. Протекание химической реакции ограничено областью, шириной в 1 мм.

Для сравнения ширины зон реакции и подогрева нужно условиться об определении их границ. Для зоны реакции их целесообразно определять по значениям скорости реакции, а не температуры. Так, в точке, соответствующей $z = 0{,}99$, т. е. $T_b - T_0 = 13{,}84°$, скорость реакции еще довольно значительна. Введем безразмерный параметр β:

$$\beta = \int\limits_{x}^{+\infty} \Phi(x)\,dx \Bigg/ \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x)\,dx\,. \tag{4}$$

Знаменатель правой части (4) характеризует полное количество вещества, реагирующего во всем фронте пламени в единицу времени, т. е. массовую скорость горения, числитель — соответствующее значение до заданной плоскости x. Оба интеграла берутся численным способом. Разность значений β между двумя точками пространства определяет долю вещества, сгорающего в зоне фронта, ограниченной координатами этих точек.

Очевидно, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x)\,dx = \frac{a_0 \rho u}{M_{CO}}\,. \tag{5}$$

Вычисление показывает, что в нашем примере значение интеграла составляет 0,0653 м-моль/см²·сек в удовлетворительном согласии с величиной $a_0 \rho u/M_{CO} = 0{,}0573$ м-моль/см²·сек. Расхождение связано с приближенным характером уравнения (15—I), причем величина интеграла завышена в соответствии с заниженным значением отрицательного показателя степени в выражении для φ.

Изменение величины β во фронте пламени показано на рис. 3. Будем считать, что верхняя граница зоны реакции отвечает израсходованию 99% недостающего компонента, т. е. $x = -0{,}22$ мм. Для границы зон реакции и подогрева примем $\beta = 0{,}1$. При этом ширина зоны реакции составит 0,75 мм; около 30% ширины зоны приходится на область с $z < 0{,}01$.

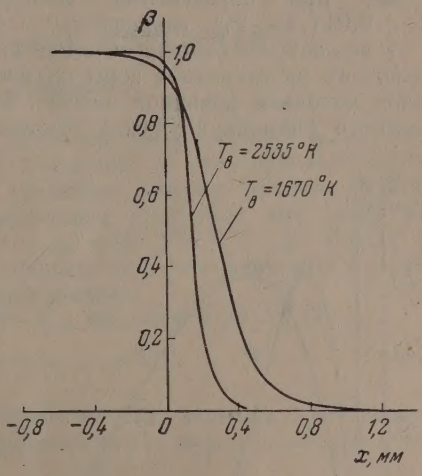


Рис. 3. Распределение доли реагирующего вещества во фронте пламени

Распределение температуры в зоне подогрева следует уточнить. С одной стороны, в уравнении теплопроводности для этой зоны можно пренебречь членом, отвечающим тепловыделению за счет реакции. С другой стороны, отпадает необходимость в приближенном выражении (15—I), погрешность которого возрастает с понижением температуры. Поэтому для зоны предварительного подогрева было вычислено михельсоновское распределение температуры [5] по уравнению

$$T = T_0 + (T_M - T_0)\, e^{-\frac{c u \rho}{k}(x - x_M)}, \qquad (6)$$

где T_M — температура, x_M — координата, соответствующие точке M с $\beta = 0{,}1$, указанной на рис. 2. Этому распределению температуры ($\Phi = 0$) соответствует верхняя кривая $T(x)$ рис. 2; при вычислениях для k принято то же значение $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град.

Как видно из рис. 2, расчет по уравнению (6) приводит к заметному изменению результатов только для крайней низкотемпературной области, на которую приходится основная часть зоны подогрева. Полагая ее нижней границей $T - T_0 = 13{,}84°$, найдем, что ширина этой зоны составляет 2,7 мм. При менее жестком определении нижней границы зоны ее размеры оказываются соизмеримыми с размерами зоны реакции.

С целью сопоставления были произведены аналогичные расчеты для другой смеси с избытком кислорода, имеющей состав: 33,8% CO + + 20,9% O_2 + 45,3% N_2. У этой смеси $T_b = 2535°$ K и $u_n = 31{,}4$ см/сек. (при $p_{H_2O} = 15$ мм); энергию активации, ввиду отсутствия надежных сведений, считаем неизменной; $\varkappa\lambda = 7{,}050$; $m = 0{,}2006$; $k_{T_b} = 2{,}42 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град; $\Phi_m = 0{,}608$ моль/см³·сек.

Результаты расчетов приведены на рис. 3, 4 и 5.

Из рис. 4 и 5 следует, что погрешности расчета для низкотемпературной области, связанные с неточностью уравнения (15—I), как и следовало ожидать, возрастают у смеси, имеющей бо́льшую температуру горения. Равенство (5) также удовлетворительно выполняется: $a_0 \rho u/M_{CO} = 0{,}452$ м-моль/см³·сек; $\int_{-\infty}^{+\infty} = 0{,}546$ м-моль/см³·сек. В соответствии с

общими качественными соображениями обе зоны фронта пламени становятся у́же.

Ширина зоны химической реакции сокращается примерно вдвое по сравнению с предыдущей смесью. Ширина зоны предварительного разогрева, при определении температуры ее нижней границы как $T_b + 0{,}01\,(T_b - T_0)$, сокращается в четыре раза.

В заключение отметим, что при турбулентном горении следует ожидать заметного растягивания зоны пламени за счет охлаждения реагирующих газов холодной исходной смесью. Решение вопроса о структуре турбулентного пламени с учетом химической специфики реагирующей смеси

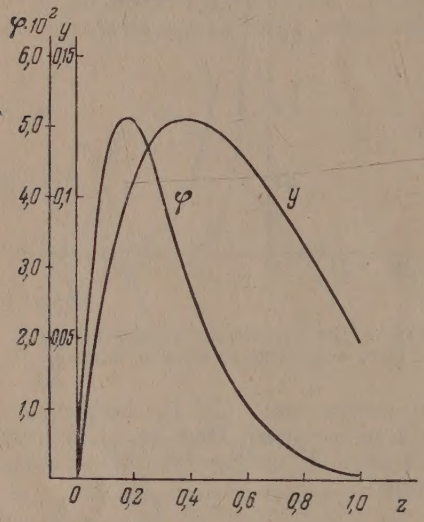


Рис. 4. Интегрирование уравнения (1 — I) для смеси 33,8% CO + 20,9% O_2 + 45,3% N_2

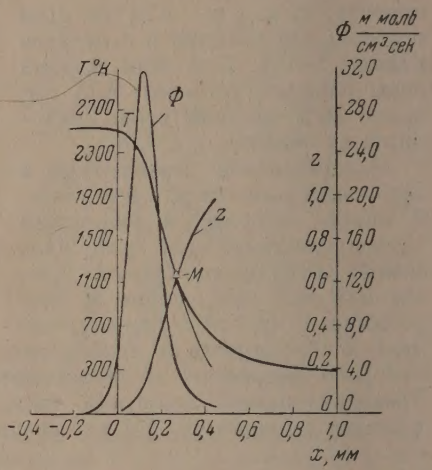


Рис. 5. Распределение температуры, концентрации и скорости реакции во фронте пламени смеси 33,8% CO + + 20,9% O_2 + 45,3% N_2

представляется одной из наиболее актуальных задач теории горения. Оно позволит определить пределы интенсификации топочных процессов и установить условия, при которых их дальнейшее форсирование будет ограничиваться протеканием химической реакции.

Выражаю благодарность Р. А. Рустамову за помощь в численных расчетах.

ВЫВОДЫ

1. Найдено распределение температуры, концентрации и скорости реакции в зонах реакции и подогрева пламен смесей окиси углерода.

2. Установлено, что в горючих смесях с умеренной нормальной скоростью пламени ширина зоны реакции соизмерима с шириной зоны подогрева и имеет порядок нескольких десятых миллиметра.

Академия наук АзССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, **30**, 251, 1956.
2. К. С. Зарембо и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, **22**, 427, 1948.
3. H. Klaukens a. H. G. Wolfhard, Proc. Roy. Soc., **A193**, 512, 1948.
4. G. Dixon—Lewis a. M. J. G. Wilson, Trans. Farad. Soc., **47**, 1106, 1951.
5. В. А. Михельсон, Собрание сочинений, т. 1, Изд-во «Новый агроном», 1930.

О СВОБОДНОМ ОБЪЕМЕ ЖИДКОСТЕЙ

А. Е. Луцкий

Объем жидкости, доступный для движения микрочастиц $V_{дв}$, является одним из основных параметров, определяющих ее равновесные и кинетические свойства [1]. $V_{дв}$ входит в уравнение Ван-дер-Ваальса, формулу для вязкости Бачинского [2], приближенное уравнение для конфигурационного интеграла жидкостей $-z_{конф} = (V_{дв})^N e^{-E/TR}$ [3]. Между тем пути расчета $V_{дв}$, как и факторы, определяющие его значение у разных тел, продолжают оставаться не вполне ясными.

Наиболее признанной для расчета $V_{дв}$ является формула [4]

$$V_{дв} = C^3 (V_l^{1/3} - \sigma)^3 \tag{1}$$

(C^3 — координационное число, V_l — объем на одну молекулу, σ — диаметр молекулы). При использовании приближенного выражения для суммы состояний жидкости:

$$z_ж = \frac{1}{N!}\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V_{дв}\right]^N [z_{внутр} e^{-E/RT}]^N,$$

и статистических соотношений:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R\left(\frac{\partial \ln V_{дв}}{\partial V}\right)_T, \tag{2}$$

$$p_{внешн} = RT\left(\frac{\partial \ln V_{дв}}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T, \tag{3}$$

формула (1) позволяет рассчитать $V_{дв}$ из данных для C^3, молярного объема V и коэффициентов сжатия β и расширения α:

$$V_{дв} = \frac{4\pi C^3}{3V^2}\left[R\,\frac{\beta}{\alpha}\right]^3, \tag{4}$$

или скрытых теплот испарения ΔH:

$$V_{дв} = C^3 V\left[\frac{RT}{\Delta H - RT}\right]^3. \tag{5}$$

Полученные по этим формулам значения $V_{дв}$ ($C^3 \approx 8 - 10$) оказались близкими у самых разнообразных тел 0,1 — 0,7 см³/моль [4, 5] (табл. 1). Такого же порядка (табл. 2) $V_{дв}$ получается и по формуле [6]

$$V_{дв} = 2\pi a^3 g,$$

или при простой кубической упаковке частиц:

$$V_{дв} = 8{,}85\ Vg, \tag{6}$$

интеграл $g = \int_0^{\rho_м} e^{-z\psi(\rho)/kT}\, 2\rho^2 d\rho$ для различных V/Nr_0^3 и kT/ε_0 дан в таблицах Венторфа [10]).

Таблица 1

Сопоставление данных для $V_{дв}$ и $V_{нед}$

Соединение	$V_{дв}$ в см³/моль при 273 или 293°			$V_{нед}$ в см³/моль по (7) и (8) при 273 или 293°	$M\omega$ см³ при 273° [2, 8]	$V°$ в см³/моль, экстраполированный из	
	по (8)	из данных для η [2,7]	по (5)			(7) и (8)	d и η [9]
н.C_6H_{14}	9,64	12,11 14,02	0,43	117,88	113,17 112,7	80,2	95,1
н.C_7H_{16}	8,76	11,97 12,49	0,25	133,90	130,43 131,1	101,4	110,1 110,7
н.C_8H_{18}	9,11	11,49 10,20	0,24	146,18	148,65 150,5	118,6	125,1 124,4
C_6H_6	6,07	7,03 5,02	0,36	80,64	81,76 78,63	67,0	65,7 70,9
$CHCl_3$	6,30	~7,53	0,34	73,87	73,89	61,4	62,0
CCl_4	7,73	~8,73 5,70	0,38	89,01	88,94 84,67	67,4	70,8
$(C_2H_5)_2O$	8,56	14,80 12,3	0,71	92,02	85,81	72,8	73,8
CH_3COOCH_3	5,25	8,26	0,20	71,99	68,92	55,7	59,0
H_2O	0,96	—	0,02	17,05	16,80	—	—
C_2H_5OH	3,44	~5,36	0,09	54,91	57,26	42,1	43,2
н.C_3H_7OH	4,18	~2,48	0,10	70,52	68,04	53,4	56,6

Таблица 2

Сопоставление значений $V_{дв}$

Жидкость	T°K	V в см³/моль	$\frac{V}{Nr_0^3}$	$\frac{kT}{\varepsilon_0}$	$g \cdot 10^3$	$V_{дв}$ в $\frac{см^3}{моль}$ по (6)	$V_{дв}$ в $\frac{см^3}{моль}$ по (5)	$V_{дв}$ в $\frac{см^3}{моль}$ по (8)
Ne	27,3	16,72	1,26	0,764	1,74	0,25	0,45	2,49
Ar	87,5	28,73	1,20	0,700	1,15	0,29	0,43	3,56
N_2	78,1	34,84	1,16	0,850	1,08	0,33	0,52	4,56

Полученные по этим формулам значения $V_{дв}$ оказываются, как правило, в десятки раз меньшими, чем вычисляемые из данных для вязкости (табл. 1) [2,7]; на один порядок в сторону меньших значений отличаются они также и от $V_{дв}$, рассчитываемого при помощи радиальной функции распределения (например, для Ar, $V_{дв}/V = 0{,}01$ против 0,14 [11]); резко понижены они и сравнительно с ΔV при плавлении [12], главной частью которого является именно прирост $V_{дв}$ [1]. Очевидно, рассматриваемые зависимости не учитывают всего доступного для движения объема, так как исходят из модели жидкостей, явно не соответствующей реальному поведению последних [13]. В лучшем случае ими оценивается, повидимому, лишь тот объем, в котором может перемещаться центр данной частицы при тепловых колебаниях (так называемый флуктуационный объем [14]), равный $\frac{N}{\nu^3}\left[\frac{kT}{2\pi m}\right]^{3/2}$ [1,15] и не превосходящий даже при высоких температурах нескольких десятых см³/моль или грамм-атом. Более того, поскольку указанные зависимости должны быть по существу ограничены в своем применении лишь телами со сферически симметричными и неполярными частицами, они не могут позволить вскрыть влияние различия в молекулярных постоянных на значение $V_{дв}$.

$V_{дв}$ жидкости может быть также рассчитан, если исходить из установленных многочисленными исследованиями ее особенностей, а именно:

отсутствия в жидкости дальнего порядка и наличия временных скоплений и микрополостей (дырок, трещин) [1]. В этом случае молярный объем жидкости равен сумме собственных объемов молекул $NV_м$ и объема, свободного от микрочастиц и занятого полем, связанным с этими частицами $V_{св}$. При этом $V_{св}$ состоит как из объемов микрополостей, так и из объемов, заполняемых молекулами, при перемещении от равновесного расстояния r_0 до $r > r_0$ при тепловых колебаниях около положения равновесия во временных скоплениях. В каждый данный момент не весь $V_{св}$ может оказаться доступным для движения микрочастиц. Для проникновения в некоторые участки $V_{св}$ должен быть преодолен значительный энергетический барьер, создаваемый окружающими эти участки пространства атомами и молекулами. Такого рода экранированные участки ($V_{экр}$) образуются как внутри молекулы (например, внутри циклов), так и вне молекул у их границ между непосредственно не связанными их внешними атомами. Но особенно значительные участки $V_{экр}$ могут создаваться между частицами в виде экранированных дырок и трещин при их сближении и ориентации относительно друг друга [16]. Очевидно, объем, не доступный для движения частиц $V_{нед}$, в каждый данный момент состоит из $NV_м$ и $V_{экр}$ и

$$V_{дв} = V - V_{нед} = V - [NV_м + V_{экр}]. \tag{7}$$

При этом $V_{дв}$ по (7) состоит не только из объемов, заполняемых при тепловых колебаниях, но и из объемов неэкранированных и доступных для движения микрочастиц дырок, трещин. Отсутствие дальнего порядка, естественно, приводит к статистичности значений $V_{дв}$ и $V_{экр}$ на одну молекулу и молярные $V_{дв}$ и $V_{экр}$ соответственно равны $N\bar{V}_{дв}$ и $N\bar{V}_{экр}$. Учитывая (7), из зависимости (3) при условии $(\partial V_{нед}/\partial V)_T \ll 1$ и $(\partial E/\partial V)_T = \Delta E_{исп}/V$ [5] получим

$$V_{дв} = V\left[\frac{RT}{\Delta E_{исп}}\right] = V\left[\frac{RT}{\Delta H_{исп} - RT}\right], \tag{8}$$

а из (7) и зависимости (2)

$$V_{дв} = R\,(\beta/\alpha). \tag{9}$$

Рассчитанные по (8), как и по (9) [5], значения $V_{дв}$ (табл. 1) удовлетворительно согласуются со значениями, полученными из вязкости; совпадают они по порядку величин и с рассчитанными при помощи радиальной функции распределения (для Ar по [8] $V_{дв}/V = 0{,}12$); при комнатной температуре они нормально превосходят ΔV при плавлении на несколько см³. Справедливость зависимости (8) следует и из того, что получаемые из (7) и (8) значения $V_{нед} = V\left[1 - \frac{RT}{\Delta H - RT}\right]$, в согласии с известной зависимостью, равны у всех нормальных жидкостей значению $(0{,}33 \pm 0{,}01)\,V_{кр}$ (табл. 3); почти совпадают они и со значениями $M\omega$, полученными из вязкости по формуле Бачинского (табл. 1); экстраполированные до $T = 0$ значения $V^0_{нед}$ оказываются весьма близкими к значениям V^0, экстраполированным из данных для плотности или вязкости жидкостей (табл. 1)

Анализ значений $V_{дв}$, рассчитанных по (8), и $V_{экр} = V_{нед} - NV_м$ для различных соединений (частью приведенных в табл. 3) позволяет установить некоторые закономерности изменения этих параметров жидкости с изменением свойств микрочастиц.

Так, $V_{дв}$ и $V_{экр}$ при тех же термодинамических условиях с ростом сил сцепления между молекулами заметно уменьшаются. Например, в ряду изопериодических соединений, члены которого различаются глав-

Таблица 3*

Объемы углеводородов и изологов

Формула соединения	T°K	V в $\frac{см^3}{моль}$	$NV_м$ в $\frac{см^3}{моль}$	$V_{экр}$ в $\frac{см^3}{моль}$ по (7)	$V_{дв}$ в $\frac{см^3}{моль}$ по (8)	$\frac{V_{вед}}{V_{экр}}$	$\frac{V_{экр}}{NV_м}$	$\frac{V_{дв}}{NV_м}$	$\frac{V_{дв}}{V_{св}}$
CH_4	111,8	37,76	14,37	18,52	4,87	0,33	1,28	0,33	0,20
C_2H_6	185	55,02	23,21	25,43	6,38	0,34	1,09	0,27	0,20
н.C_3H_8	228	75,31	32,04	35,44	7,83	0,34	1,10	0,24	0,18
н.C_4H_{10}	273	96,63	40,86	45,44	10,33	0,34	1,11	0,25	0,18
н.C_5H_{12}	298	116,09	49,69	54,45	11.95	0,33	1,09	0,24	0,18
н.C_6H_{14}	298	131,66	58,52	61,95	11,19	0,32	1,05	0,19	0,15
	343	139,33	58,52	65,49	15,32	0,33	1,11	0,26	0,18
и.C_7H_{16}	298	147,45	67,35	69,49	10,61	0,32	1,02	0,15	0,13
	373	163,57	67,35	78,48	17,74	0,34	1,16	0,26	0,18
н.C_8H_{18}	298	163,75	76,19	77,25	10,31	0,29 (!)	1,01	0,13	0,11
	398	178,34	76,19	82,66	19,49	0,32	1,08	0,25	0,19
н.C_6H_{12}	298	108,64	52,98	46,97	8,69	—	0,88	0,16	0,15
н.C_4H_9Cl	350	112,28	50,91	49.81	11,56	—	0,97	0,22	0,18
н.C_4H_9Br	372	118,10	53,59	52,23	12,28	—	0,97	0,22	0,19
н.C_4H_9J	402	127,77	59,41	55,08	13,28	—	0,92	0,23	0,19
C_6H_5Cl	403	113,98	56,22	46,26	11,50	0,33	0,82	0,20	0,19
C_6H_5Br	429	119,81	58,90	48,35	12,56	0,33	0.82	0,21	0,20
C_6H_5J	463	129,41	64,71	50,70	14,00	—	0,78	0,21	0,21

* Необходимые для расчета $V_{дв}$ по (8) значения ΔH при 298° взяты из [17]; $V_м$ рассчитаны по $V_{ат}$ [18]; при этом для ароматического углерода рассчитанное значение $V_{ат}$ равно $8{,}19 \cdot 10^{-24}$ см³.

ным образом дипольным моментом молекул, значения $V_{дв}$ снижаются в ряду:

$$н.\ C_5H_{12} > (C_2H_5)_2O > (C_2H_5)_2NH > CH_3COC_2H_5 > н.\ C_3H_7CN > н.\ C_4H_9OH,$$

т. е. в меру роста дипольного момента. Аномально лишь положение спирта, что связано с наложением эффекта ассоциации, вызывающей резкое снижение $V_{дв}$ и $V_{экр}$. Это следует и из сравнения значений $V_{дв}$ и $V_{экр}$ спиртов или кислот и их метамерных эфиров.

Циклическая форма молекул вследствие, очевидно, более плотной укладки молекул способствует заметному снижению сравнительно с соответствующими ациклическими соединениями значений $V_{дв}$ и $V_{экр}$. С другой стороны, любое разветвление нормальной цепи углеводорода приводит к росту значений $V_{дв}$ и, как правило, наоборот, — некоторому уменьшению $V_{экр}$.

В гомологических рядах при тех же p и T, $V_{экр}$ резко увеличивается с ростом длины углеводородной цепи при сравнительно незначительном изменении (росте в одних и уменьшении в других) $V_{дв}$. При этом в большинстве гомологических рядов $V_{экр}/NV_м$ остается почти постоянным, а $V_{дв}/NV_м$ заметно снижается; $V_{экр}/V_{св}$ растет, а $V_{дв}/V_{св}$ уменьшается. Очевидно, $\overline{V}_{экр}$ растет почти пропорционально росту размера молекул, а $\overline{V}_{св}$ в этих рядах изменяется главным образом за счет $\overline{V}_{экр}$.

С ростом температуры $V_{экр}$ и $V_{дв}$ растут, что связано с увеличением числа и размера как экранированных, так и неэкранированных дырок, а также амплитуды тепловых колебаний. При этом $V_{дв}$ растет, естественно, быстрее (в 5—6 раз), чем $V_{экр}$. В результате с ростом температуры $V_{экр}/V_{св}$ уменьшается, а $V_{дв}/V_{св}$, наоборот, возрастает.

При температуре кипения у нормальных жидкостей $V_{дв}/V_{св} = 0{,}19 \pm 0{,}01$. Очевидно, кипение жидкости наступает во всех случаях

при том же соотношении между всем свободным от частиц объемом и объемом, доступным для их движения. Поскольку $V_{св}/V$ при температуре кипения колеблется в узком интервале между 0,50—0,58 для нормальных жидкостей $V_{дв}/V = 0{,}102 \pm 0{,}08$. Это следует и из того, что $V_{кип}/V_{кр} = 0{,}37 \pm 0{,}01$ ($V_{кип}$ — молярный объем при температуре кипения), откуда

$$V_{дв} = V_{кип} - 0{,}33\, V_{кр} = V_{кип} - 0{,}33/0{,}37\, V_{кип} = 0{,}10\, V_{кип}.$$

ВЫВОДЫ

1. Показано, что зависимости, не связанные с определенными модельными представлениями об укладке микрочастиц в жидкости, дают более правильные значения $V_{дв}$.

2. Установлены некоторые закономерности изменения $V_{дв}$ и $V_{экр}$ с изменением свойств молекул.

3. Показано, что при $p = 1$ атм у нормальных жидкостей кипение наступает при том же соотношении $V_{дв}$ и $V_{св}$.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила
24. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 128, 161, 163, 164, 168, 170.
2. A. Bachinsky, Phys. Zs., **13**, 1157, 1912; Zs. phys. Chem., **84**, 659, 690, 1913.
3. С. Глесстон, Теоретическая химия, ИИЛ, 1950, стр. 573.
4. H. Eyring, J. Hirschfelder, Journ. Phys. Chem., **41**, 249, 1937; J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring, Journ. Chem. Phys., **5**, 896, 1937.
5. J. Hildebrand, R. Scotte, The Solubility of Non-electrolytes, N. Y., 1950, стр. 76, 74, 97.
6. J. Lennard-Jones, A. Devonshire, Proc. Roy. Soc., **165**, 1, 1938; И. Де-Бур, Усп. физ. наук, **51**, 47, 1953; I. de Boor, Proc. Roy. Soc., **215**, 4, 1952.
7. D. Mc Leod, Trans. Farad. Soc., **19**, 6, 1923; **21**, 151, 1925.
8. B. Gyani, S. Das, Journ. Indian Chem. Soc., **29**, 858, 1952.
9. W. Herz, Zs. anorg. allg. Chem., **149**, 230, 1925; S. Sugden, Journ. Chem. Soc. 1055, 1929; A. Doolittle, Journ. Appl. Phys., **22**, 1471, 1951.
10. R. Wentorf, R. Buehler, J. Hirschfelder, C. Curtiss, Journ. Chem. Phys., **18**, 1484, 1950.
11. Н. М. Герасимов, Журн. физ. химии, **28**, 1371, 1954.
12. H. Block, Zs. phys. Chem., 78, 385, 1912; N. Mukherjee, Journ. Chem. Phys., **19**, 502, 1951; S. Penner, Journ. Chem. Phys., **16**, 745, 1948.
13. J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., **18**, 380, 1950; И. З. Фишер, Усп. физ. наук, **51**, 71, 1953; S. J. Hildebrand, Trans. Farad. Soc., Disc. **15**, 11, 1953; J. Hirschfelder, Ch. Curtiss, R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, N. Y., 1954, стр. 273, 279.
14. A. Bondi, Journ. Phys. Chem., **58**, 929, 1954.
15. J. Kincaid, H. Eyring, Journ. Chem. Phys., **5**, 587, 1937.
16. А. Радченко. Ф. Шестаковский, ЖЭТФ, **19**, 121, 1949.
17. F. Wall, W. Krigbaum, Journ. Chem. Phys., **17**, 1274, 1949.
18. А. Е. Луцкий, ДАН, **94**, 513, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НА СКОРОСТЬ ИОННЫХ И АТОМНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ИОДИСТЫХ АЛКИЛОВ С ЭЛЕМЕНТАРНЫМ ИОДОМ

М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов

Согласно современным представлениям, отчетливо сформулированным Н. Н. Семеновым [1—5], гомогенные реакции в растворах могут идти не только по ионному, но также по радикально-цепному механизму.

В некоторых случаях механизм процесса определяет направление реакции. Так, в случае протекания реакции $CH_3CH = CH_2 + HBr$ по радикальному механизму (в присутствии перекисей) образуется бромистый пропил. Если же реакция идет по ионному механизму, то HBr присоединяется в согласии с правилом В. В. Марковникова, причем получается изопропилбромид [6].

Можно предположить, что справедлива и обратная зависимость, а именно, что изменение структуры молекулы по-разному влияет на скорость ионных и радикально-цепных реакций. Подтверждение этой гипотезы углубило бы, как нам кажется, учение А. М. Бутлерова о влиянии элементов структуры молекулы на скорость ее реакции с различными веществами [7]. В связи с указанными соображениями, кроме исследования влияния структуры молекул на скорость ионных реакций изотопного обмена [8—11], мы изучили влияние изменения структуры ряда иодистых алкилов на скорость их изотопного обмена с молекулами иода в циклогексановом растворе. Реакция изотопного обмена проводилась между иодистым алкилом RJ, меченным радиоактивным изотопом иода J^{131}, и элементарным иодом.

При освещении этого раствора видимым светом по реакции

$$J_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2J \tag{1}$$

образуются атомы иода, являющиеся начальными активными центрами цепной реакции, развивающейся по схеме [12]:

$$J + RJ^* \xrightarrow{k_2} R + JJ^*, \tag{2}$$

$$J_2 + R \xrightarrow{k_3} RJ + J. \tag{3}$$

Обрыв цепей происходит вследствие рекомбинации атомов иода по уравнению:

$$J + J \xrightarrow{k_4} J_2. \tag{4}$$

Если в соответствии с методом Боденштейна принять, что при стационарной реакции $d[J]/dt = d[R]/dt = 0$, то для значений [J] и [R] получаются выражения:

$$[J] = \sqrt{\frac{2k_1}{k_4} i_{абс}}, \tag{5}$$

$$[R] = \frac{k_2[RJ]}{k_3[J_2]} \sqrt{\frac{2k_1}{k_4} i_{абс}}. \tag{6}$$

Здесь $i_{абс}$ — число поглощенных иодом квантов света. Если положить $[J_2] = a$, $[RJ] = b$, $[RJ^*]_0 = c$, $[RJ^*]_t = c-x$, $[J_2^*] = {}^1/_2 x$, то для скорости нарастания x получим формулу:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_3 a}\sqrt{\frac{2k_1}{k_4} i_{абс}}\left(c - x - \frac{b}{2a}x\right). \qquad (7)$$

Введем значения удельных активностей $\alpha = x/a$ и $\beta_0 = c/b$. Тогда из (7) получим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 b}{k_3 a}\sqrt{\frac{2k_1}{k_4} i_{абс}}\left\{\beta_0 - x\left(\frac{1}{b} + \frac{1}{2a}\right)\right\}. \qquad (8)$$

Обозначив относительное значение активностей $\alpha/\beta_0 = z$, преобразуем формулу (8) к виду:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_2 b}{k_3 a}\sqrt{\frac{2k_1}{k_4} i_{абс}}\left\{1 - \frac{x}{c}\left(1 + \frac{b}{2a}\right)\right\}. \qquad (9)$$

Ясно, что при малых глубинах превращения, когда $\frac{x}{c}\left(1 + \frac{b}{2a}\right) \ll 1$, можно принять

$$\frac{dz}{dt} \approx \frac{k_2 b}{k_3 a}\sqrt{\frac{2k_1}{k_4} i_{абс}} = \text{const}. \qquad (10)$$

В настоящей работе мы определяли относительную величину скорости атомного изотопного обмена dz/dt подобно тому, как это было сделано в нашей прежней работе [13]. Так как в большинстве опытов a и b имели постоянные значения, а условия температуры и освещения не изменялись, то полученные нами значения dz/dt позволяли охарактеризовать относительную скорость изотопного обмена иодистых алкилов разного строения.

В опытах с иодоформом концентрация последнего была понижена в 10 раз, так как он обменивается очень быстро. В этом случае вводилась соответствующая поправка в найденную на опыте величину dz/dt — в соответствии с формулой (10) она увеличивалась в 10 раз.

В настоящей работе мы изучили влияние на скорость изотопного обмена $RJ^* + J_2$, протекающего по цепному механизму, удлинения углеродной цепи и изомеризации алкильного радикала R, а также замены водорода в CH_3J метильными радикалами и атомами иода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Скорость атомного обмена изучалась в циклогексановых растворах иодистых алкилов и иода. В отличие от опытов по изучению ионных реакций обмена в этих опытах применялся активный галогеналкил, меченный изотопом J^{131}, и неактивный раствор иода. Меченый галогеналкил получался путем обмена RJ с NaJ^* при 100°С. Концентрация растворов галогеналкила и иода, смешанных для обмена, соответственно равнялась 0,01 и 0,005 экв/л.

Как было показано в работах С. З. Рогинского с сотрудниками на примере обмена брома [14], галогеналкилы с молекулярным бромом в темноте практически не обмениваются.

Мы поставили ряд опытов по изотопному обмену ряда меченых иодистых алкилов RJ с элементарным иодом в циклогексановом растворе в темноте при комнатной температуре. Эти опыты показали, что заметный обмен не имеет места даже в течение 10 час. Чтобы обмен имел место, необходимо генерирование в реагирующей смеси атомов, вызывающих цепной процесс.

На рис. 1 показана схема установки, применявшейся нами для изучения атомных реакций изотопного обмена.

В светонепроницаемом ящике установлена ртутная лампа *1*, служащая источником света, и колбы с растворами *2* и *3*, помещенные в специальные гнезда. Ртутная лампа охлаждалась струей воздуха от вентилятора *6*. Излучение от ртутной лампы проходило через стеклянные фильтры, поглощавшие ультрафиолетовую часть спектра. Это излучение инициировало реакцию в растворе $RJ^* + J_2$. Специальные опыты, в которых циклогексановый раствор RJ^* в течение длительного времени подвергался освещению, показали, что прошедшее через стеклянные фильтры излучение ртутной лампы не разлагает иодистые алкилы.

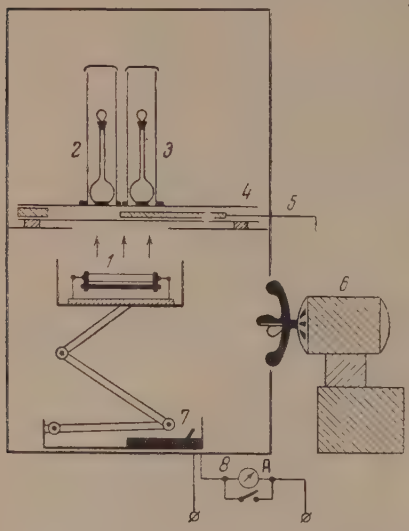


Рис. 1. Схема установки для изучения атомных реакций изотопного обмена. *1*—ртутная лампа; *2*, *3* — реакционные колбы; *4* — стеклянный светофильтр; *5*— задвижка; *6* — мотор с вентилятором; *7* — пусковая кнопка; *8* — амперметр с переключателем

После включения лампы проходило около 1 часа, прежде чем устанавливался стационарный режим работы лампы. По достижении стационарного режима, определяемого по показанию амперметра *8*, открывалась задвижка *5*, причем под влиянием освещения в колбах *2* и *3* начиналась реакция атомного обмена. Останавливая процесс в различные моменты времени, для чего достаточно было закрыть задвижку или выключить лампу, мы экстрагировали иод водным раствором Na_2SO_3. Образовавшиеся в водном слое ионы J^* при помощи $AgNO_3$ переводились в AgJ^*, активность которого измерялась на счетчике.

Опыты проводились при постоянной интенсивности света, причем их продолжительность выбиралась такой, чтобы глубина превращения не превышала 7—8%. При этом условии глубина реакции изотопного обмена пропорциональна продолжительности освещения.

ВЛИЯНИЕ УДЛИНЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА НА СКОРОСТЬ АТОМНОГО ОБМЕНА

Для этого исследования мы выбрали тот же ряд иодистых алкилов, как и для ионного обмена, а именно: иодистые метил, этил и пропил. Ниже излагаются результаты наших опытов.

Изотопный обмен $CH_3J^* + J_2$. Циклогексановые растворы иода с активным иодистым метилом освещались в течение различных промежутков времени от 1 до 8 час. Результаты опытов по изучению скорости атомного обмена $CH_3J^* + J_2$ приведены в табл. 1.

Величину отношения x/c, характеризующую скорость обмена в единицу времени, мы выражали в процентах. Несмотря на длительное освещение, обмен прошел всего на 0,15%, в то время как равновесное распределение активности в соответствии с концентрациями веществ $[CH_3J^*] = 0{,}01$ экв/л и $[J_2] = 0{,}005$ экв/л отвечает значению $x/c = 33\%$.

Изотопный обмен $CH_3CH_2J^* + J_2$. Результаты опытов по изучению обмена иодистого этила с атомами иода приведены в табл. 2.

Концентрация реагентов $[CH_3CH_2J^*] = 0{,}01$ экв./л и $[J_2] = 0{,}005$ экв./л. Следовательно, предельное значение величины x/c в этом случае также равно 33%.

Таблица 1

Скорость атомного обмена $CH_3J^*+J_2$

Время освещения в часах	Активность в имп/мин		$\frac{x}{c}$, %	Средняя скорость в % в час
	x	c		
1	18	60000	0,03	0,02
3	38	60000	0,06	
8	90	60000	0,15	

Таблица 2

Скорость атомного обмена $CH_3CH_2J^*+J_2$

Время освещения в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$, %	Средняя скорость в % в час
	x	c		
1	60	120000	0,05	0,04
4	200	120000	0,17	
8	400	120000	0,33	

Изотопный обмен $CH_3CH_2CH_2J^*+J_2$. Результаты наших опытов по изучению изотопного обмена нормального иодистого пропила (0,01 экв./л) с элементарным иодом (0,005 экв./л.) в циклогексановом растворе представлены в табл. 3.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕНЫ В CH_3J АТОМОВ ВОДОРОДА МЕТИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ НА СКОРОСТЬ АТОМНОГО ОБМЕНА

Влияние замены водородных атомов в молекуле CH_3J метильными радикалами на скорость атомного обмена мы изучали на примере следующих подистых алкилов: CH_3J, $CH_2(CH_3)J$ и $CH(CH_3)_2J$. Результаты опытов по обмену первых двух соединений изложены в предыдущем разделе. Ниже приводятся экспериментальные данные по исследованию реакции изотопного обмена иодистого изопропила с атомами иода.

Изотопный обмен $CH_3CHJ^*CH_3+J_2$. Данные по реакции иодистого изопропила с молекулами иода в циклогексановом растворе представлены в табл. 4.

Таблица 3

Скорость атомного обмена $CH_3CH_2CH_2J^*+J_2$

Время освещения в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$, %	Средняя скорость в % в час
	x	c		
2	180	162000	0,11	0,056
4	390	162000	0,24	
6	540	162000	0,33	

Таблица 4

Скорость атомного обмена $CH_3CHJ^*CH_3+J_2$

Время освещения в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$, %	Средняя скорость в % в час
	x	c		
2	120	3250	3,7	1,6
4	170	3250	5,2	
5	260	3250	8	

Соотношения концентраций реагентов в этих опытах были такие же, как и в предыдущих экспериментах, поэтому равновесное распределение активности и в этом случае устанавливается, когда x/c достигает 33%.

Результаты исследования влияния замены водорода в молекуле CH_3J метильными радикалами на скорость атомного обмена представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, замещение атомов водорода в молекуле CH_3J метильными радикалами увеличивает скорость атомного изотопного обмена, причем особенно это заметно при переходе от $CH_2(CH_3)J$ к $CH(CH_3)_2J$.

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ЗАМЕНЫ ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛЕ CH_3J АТОМАМИ ИОДА НА СКОРОСТЬ АТОМНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Можно получить представление о влиянии изомеризации алкильного радикала на скорость изотопного обмена, если сравнить относительные величины скорости обмена нормального иодистого пропила и иодистого изопропила с атомами иода.

Данные опытов по исследованию атомного изотопного обмена иодистого пропила и иодистого изопропила приведены в табл. 3 и 4. На рис. 3 через экспериментальные точки проведены прямые, по наклону которых можно судить о скорости атомного изотопного обмена иодистого пропила *2* и иодистого изопропила *1*. Из рисунка видно, что иодистый изопропил обменивается примерно в 25 раз быстрее нормального иодистого пропила.

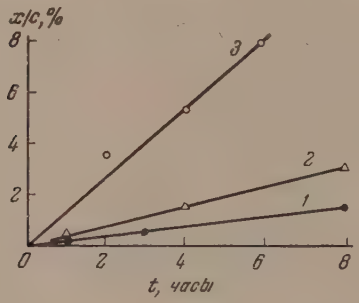


Рис. 2. Скорости атомных реакций изотопного обмена для: *1* — CH_3J; *2* — $CH_2(CH_3)J$; *3* — $CH(CH_3)_2J$ в зависимости от времени освещения растворов

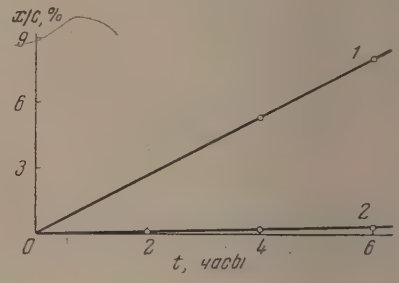


Рис. 3. Скорости атомного изотопного обмена в процентах для: *1* — иодистого изопропила; *2* — иодистого пропила в зависимости от времени освещения растворов

Для исследования влияния замены атомов водорода в молекуле CH_3J атомами иода на скорость атомного изотопного обмена мы провели опыты по изучению обменных реакций иодистого метилена и иодоформа, поскольку обмен иодистого метила с элементарным иодом был изучен нами ранее (табл. 1).

Таблица 5

Скорость атомного обмена $CH_2J_2^* + J_2$

Время освещения в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$, %	Средняя скорость в % в час
	x	c		
0,1	500	10000	5	34
0,17	574	10000	5,7	
0,34	900	10000	9	
0,5	1200	10000	12	

Таблица 6

Скорость атомного обмена $CHJ_3^* + J_2$

Время освещения в минутах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$, %	Средняя скорость в % в час
	x	c		
0,17	730	260000	0,28	114
0,5	2600	260000	1,0	
1,0	5000	260000	1,9	

Изотопный обмен $CH_2J_2^* + J_2$. Продолжительность освещения циклогексановых растворов иодистого метилена и иода варьировалась в пределах от 6 до 30 мин. Результаты изучения скорости атомного обмена $CH_2J_2^* + J_2$ приведены в табл 5.

Концентрация обменивающихся веществ $[CH_2J_2^*] = 0{,}01$ экв./л и $[J_2] = 0{,}005$ экв./л. В этом случае отношение x/c стремится к предельному значению 33%. Средняя скорость обмена составляет около 34% в час.

Изотопный обмен $CHJ_3^* + J_2$. Время освещения циклогексановых растворов иодоформа с иодом не превышало одной минуты. Результаты опытов по изучению атомного обмена $CHJ_3^* + J_2$ приведены в табл. 6.

Концентрация веществ $[CHJ_3^*] = 0{,}001$ экв./л, $[J_2] = 0{,}005$ экв./л. Концентрация иодоформа уменьшена в 10 раз по сравнению с концентрацией иодистых алкилов в предыдущих опытах—иначе обмен идет настолько быстро, что его трудно измерить. В этом случае отношение x/c стремится при возрастании времени к 83%. Средняя скорость обмена составляет 114% в час. Если пересчитать по формуле (10) скорость обмена на концентрацию, равную концентрации иодистых алкилов в предыдущих опытах, то получится, что средняя скорость обмена составляет 1140% в час.

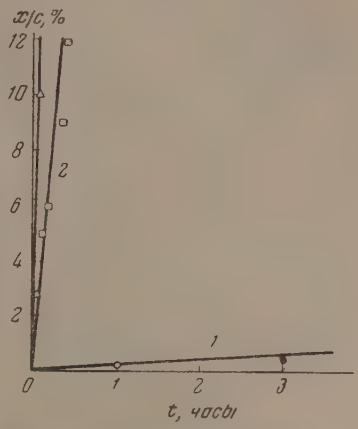


Рис. 4. Скорость атомного обмена в процентах для иодозамещенных метана в зависимости от времени освещения реагентов: *1* — CH_3J; *2* — CH_2J_2; △ — CHJ_3 (масштаб по осям увеличен в 10 раз)

Мы привели данные наших опытов по изучению влияния накопления атомов иода в молекуле $CH_{4-n}J_n$ на скорость атомного изотопного обмена. Результаты нашего исследования изображены на рис. 4. Из рассмотрения рисунка видно, что скорость атомного обмена быстро возрастает по мере увеличения числа атомов иода в молекуле иодозамещенного метана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами данные показывают, что одинаковые изменения структуры молекулы по-разному влияют на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. Результаты исследования скоростей ионных реакций изотопного обмена изложены в наших работах [8—11]. Некоторые данные по скорости ионных реакций изотопного обмена, взятые из этих работ, в табл. 7 сопоставлены с исследованными в настоящей работе скоростями атомных реакций изотопного обмена.

Таблица 7

Сравнение скоростей ионных и атомных реакций изотопного обмена

RJ	Атомный обмен	Ионный обмен
	w, % в час	$k_{100°} \cdot 10^8$ л моль$^{-1}$ сек.$^{-1}$
CH_3J	0,02	1200
CH_3CH_2J	0,04	175
$CH_3CH_2CH_2J$	0,056	100
$(CH_3)_2CHJ$	1,6	10
CH_2J_2	34	2,3
CHJ_3	1140	1,2

Из таблицы видно, что в изученных нами случаях скорость атомного изотопного обмена возрастает в ряду — иодистые метил, этил, пропил и изопропил. Увеличение числа атомов иода в молекуле иодозамещенного метана также приводит к возрастанию скорости атомного изотопного обмена. В то же время для бимолекулярного ионного обмена, связанного с инверсией конфигурации [15], имеет место обратная зависимость. Так,

Делямар, Энгланд, Фоуден, Хьюс и Ингольд [16], изучавшие в ацетоновых растворах кинетику изотопного обмена ряда бромистых алкилов RBr с ионами Br^*, нашли, что реакция замедляется, и энергия активации возрастает при замене водорода в молекуле CH_3Br метильными радикалами.

В цитированных выше наших работах по изучению кинетики ионного изотопного обмена иодистых алкилов с ионами иода в растворах 90% этилового спирта было показано, что при удлинении углеродной цепи алкильного радикала при переходе от нормального пропила к его изомеру, а также при накоплении атомов иода в молекуле иодозамещенного метана скорость реакции уменьшается.

Причина такого различия ионных и атомных реакций, несомненно, кроется в различии энергетических барьеров, которые приходится преодолевать при реакциях упомянутых типов.

Возможно, что в случаях инверсии конфигурации энергия активации процесса определяется барьером, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении между тремя заместителями.

Весьма вероятно, что замена атомов водорода алькильными радикалами повышает этот барьер. Поэтому энергия активации растет при переходе от CH_3J к CH_3CH_2J и CH_3CHJCH_3. С этой точки зрения понятно, почему изотопный обмен в случае CH_3CH_2J идет быстрее, чем в случае CH_3CHJCH_3.

Близкую к нашей точку зрения на причину замедления ионных обменных реакций при замещении в молекулах CH_3Br и CH_3CH_2Br атомов водорода метильными радикалами высказывают Достровский, Хьюс и Ингольд [17, 18]. Эти авторы считают, что замедление реакций в указанных случаях связано с появлением стерических препятствий. Однако цитированные авторы полагают, что эффект «стерического сжатия» приводит не к снижению энтропии, а к повышению энергии активации. Таким образом две точки зрения практически совпадают. Нам представляется, что наша точка зрения позволяет лучше объяснить эффект замены атомов водорода атомами галогена в молекуле метилгалогенидов, чем гипотеза стерических препятствий.

Атомный обмен происходит по радикально-цепному механизму. В этом случае энергия активации находится в прямой зависимости от прочности связи галогена с атомом углерода. По кинетическим данным энергия этой связи в н. C_3H_7J равна 50 ккал, а в изо-C_3H_7J — 46 ккал [19]. Примерно к такому же отношению энергий этих связей приводят данные по спектрам комбинационного рассеяния [20]. Аналогичным образом было показано, что при накоплении в молекуле атомов брома или иода у одного и того же атома углерода энергия связей C—Br и C—J постепенно уменьшается [21].

Ясно поэтому, что скорость атомного обмена должна возрастать при накоплении атомов галогена в молекуле, при переходе от нормальных радикалов к радикалам изостроения и при замене водорода в CH_3J метильными радикалами.

Таким образом полученные нами данные подтвердили предположение о различном влиянии структурных изменений на скорость реакций, протекающих по ионному и радикально-цепному механизму.

Обнаруженная нами в настоящей работе закономерность дает новый критерий для установления механизма реакций, протекающих в растворах.

ВЫВОДЫ

1. На примере иодозамещенных углеводородов показано, что изомеризация алкильного радикала, а также замещение атомов водорода в молекуле CH_3J атомами иода или углеводородными радикалами ускоряет атомные реакции изотопного обмена.

2. В атомных реакциях изотопного обмена скорость процесса изменяется параллельно изменению прочности связи углерода с галогеном.

3. Показано, что одинаковые изменения структуры молекулы поразному влияют на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. Структурные изменения молекулы галогеналкила, приводящие к замедлению ионных реакций, ускоряют реакции, протекающие по радикально-цепному механизму.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 675, 1951.
2. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 21, 641 1952.
3. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 22 521, 1953.
4. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 27, 889, 1953.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
6. F. K. Mayo, Ch. Wolling, Chem. Rev., 27, 351, 1940.
7. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, М., 1951.
8. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер, Журн. физ. химии, 28, 1243, 1954.
9. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер, ДАН, 97, 703, 1954.
10. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, Журн. физ. химии, 29, 892, 1955.
11. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, Журн. физ. химии, 29, 1042, 1955.
12. H. M. Noyes, J. Zimmermann, Journ. Chem. Phys., 18, 656, 1950.
13. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 92, 611, 1953.
14. Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский, Усп. химии, 7, 1563, 1938.
15. E. Bergman, M. Polanyi, A. Szabo, Trans. Farad Soc., 32, 843, 1936.
16. P. B. de la Mare, B. D. England, L. Fowden, E. D. Hughes C. K. Ingold, Journ. Chem. Phys., 45, 236, 1948.
17. J. Dostrovsky, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Journ. Chem. Soc. 173, 1946.
18. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953.
19. A. H. Sehon, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., A, 209, 110, 1951.
20. М. В. Волькенштейн, М. Е. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1949, стр. 345.
21. M. Szwarc., Chem. Rev., 47, 76, 1950.

КИНЕТИКА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА В ПОТОКЕ

Г. М. Панченков и В. С. Третьякова

Примером важной с практической точки зрения гетерогенной последовательной реакции первого порядка, протекающей в потоке, может явиться реакция каталитического крекинга [1].

Рассмотрим вывод уравнений скорости, протекающей в потоке последовательной необратимой реакции, все стадии которой — первого порядка. Пусть химическая реакция протекает через n стадий по следующей схеме:

$$A_1 \xrightarrow{k_1'} \nu_2 A_2 \xrightarrow{k_2'} \nu_3 A_3 \xrightarrow{k_3'} \cdots \xrightarrow{k_{n-2}'} \nu_{n-1} A_{n-1} \xrightarrow{k_{n-1}'} \nu_n \xrightarrow{k_n'} \nu_{n+1} A_{n+1}, \qquad (1)$$

где A_i — реагирующее вещество, ν_i — стехиометрические коэффициенты, k_i' — константы скоростей соответствующих стадий.

Введем следующие обозначения: n_0 — число граммолекул вещества A_1, поступающее в единицу времени в начало реакционной зоны, x_i — количество вещества A_i, превратившееся на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное в долях от исходного количества вещества A_1. После прохождения слоя катализатора длиною l, число граммолекул исходного вещества и продуктов реакции будет: для A_1 равно $n_0(1 - x_1)$, для A_2 равно $n_0(\nu_2 x_1 - x_2)$, для A_3 равно $n_0\left(\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3\right)$, . . . , для A_i равно $n_0\left(\frac{\nu_i}{\nu_{i-1}} x_{i-1} - x_i\right)$, для A_{n+1} равно $n_0 \frac{\nu_{n+1}}{\nu_n} x_n$.

Согласно работам [2—4], дифференциальные уравнения скоростей всех гетерогенных реакций, протекающих в потоке, согласно уравнению (1), запишутся:

$$\begin{aligned} n_0 \frac{dx_1}{dl} &= k_1^* \sigma_{A_1}, \\ n_0 \frac{dx_2}{dl} &= k_2^* \sigma_{A_2}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n_0 \frac{dx_{n+1}}{dl} &= k_{n+1}^* \sigma_{A_{n+1}}, \end{aligned} \qquad (2)$$

где $k_i^* = k_i' s_0$ — константа скорости соответствующей реакции, умноженная на s_0 — площадь катализатора на единицу длины слоя, σ_{A_i} — доля поверхности, занятая соответствующим реагирующим веществом на единицу площади поверхности катализатора. Величину s_0 можно выразить через площадь единицы объема S_{0V} катализатора следующим образом:

$$s_0 = \frac{S_{0V}}{\rho}, \qquad (3)$$

где ρ — площадь сечения реакционной трубки.

Доля поверхности, занятая реагирующим веществом, согласно теории Лэнгмюра, запишется

$$\sigma_{A_i} = \frac{b_{A_i} p_{A_i}}{1 + \sum_1^{n+1} b_{A_i} p_{A_i}}, \tag{4}$$

где b_{A_i} — адсорбционные коэффициенты веществ, участвующих в реакции, p_{A_i} — парциальные давления соответствующих веществ.

Легко видеть, что сумма чисел граммолекул N, проходящих в единицу времени заданное сечение l, будет

$$N = n_0 \left[1 + \sum_1^{n+1} \left(\frac{\nu_{i+1}}{\nu_i} - 1 \right) x_i \right]. \tag{5}$$

Поэтому, если P — общее давление

$$p_1 = \frac{1 - x_1}{1 + \sum_1^{n+1} \left(\frac{\nu_{i+1}}{\nu_i} + 1 \right) x_i} P \tag{6}$$

и

$$p_i = \frac{\frac{\nu_i}{\nu_{i-1}} x_{i-1} - x_i}{1 + \sum_1^{n+1} \left(\frac{\nu_{i+1}}{\nu_i} + 1 \right) x_i} P \tag{7}$$

в (7) $i = 2, \ldots, n$:

$$p_{n+1} = \frac{\frac{\nu_{n+1}}{\nu_n} x_n}{1 + \sum_1^{n+1} \left(\frac{\nu_{i+1}}{\nu_i} + 1 \right) x_i} P. \tag{8}$$

Подставляя (6), (7), (8) в (4), а затем полученные σ_{A_i} в уравнения (2), получим

$$\begin{aligned} n_0 \frac{dx_1}{dl} &= k_1 \frac{(1 - x_1) P}{M}, \\ n_0 \frac{dx_2}{dl} &= k_2 \frac{(\nu_2 x_1 - x_2) P}{M}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ n_0 \frac{dx_n}{dl} &= k_n \frac{\left(\frac{\nu_n}{\nu_{n-1}} x_{n-1} - x_n \right) P}{M}, \end{aligned} \tag{9}$$

где $k_i = k_i^* b_{A_i}$ — кажущаяся константа скорости химической реакции, а

$$M = 1 + \sum_1^{n+1} \left(\frac{\nu_{i+1}}{\nu_i} + 1 \right) x_i + \Big\{ b_{A_1} + (b_{A_2} \nu_2 - b_{A_1}) x_1 + \\ + \left(\frac{\nu_3}{\nu_2} b_{A_3} - b_{A_2} \right) x_2 + \ldots + \left(\frac{\nu_{n+1}}{\nu_n} b_{A_{n+1}} - b_{A_n} \right) x_n \Big\} P.$$

Разделив второе уравнение системы (9) на первое, получим

$$\frac{dx_2}{dx_1} = K_1 \frac{\nu_2 x_1 - x_2}{1 - x_1} \tag{10}$$

или

$$\frac{dx_2}{dx_1} + K_1 \frac{x_2}{1 - x_1} - K_1 \frac{\nu_2 x_1}{1 - x_1} = 0, \tag{11}$$

где $K_1 = \frac{k_2}{k_1}$.

Выражение (11) есть линейное дифференциальное уравнение, которое можно записать в общем виде

$$x_2' + f(x_1)\,x_2 - g(x_1) = 0. \tag{12}$$

Это уравнение имеет следующее решение:

$$x_2 = e^{-F(x_1)}\left(\eta_1 + \int_0^{x_1} g(x_1)\,e^{F(x_1)}\,dx_1\right), \tag{13}$$

где

$$F(x_1) = \int_0^{x_1} f(x_1)\,dx_1.$$

Для уравнения (11)

$$f(x_1) = \frac{K_1}{1 - x_1}, \tag{14}$$

$$g(x_1) = \frac{K_1 \nu_2 x_1}{1 - x_1}. \tag{15}$$

Следовательно,

$$F(x_1) = \int_0^{x_1} \frac{K_1\,dx}{1 - x_1} = -K_1 \ln(1 - x_1)$$

и

$$e^{-F(x_1)} = e^{K_1 \ln(1 - x_1)} = (1 - x_1)^{K_1},$$

а

$$e^{F(x_1)} = (1 - x_1)^{-K_1}. \tag{16}$$

Это позволяет определить значение интеграла в выражении (13). Действительно,

$$\int_0^{x_1} g(x_1)\,e^{F(x_1)}\,dx_1 = K_1 \nu_2 \int_0^{x_1} x_1 (1 - x_1)^{-(K_1+1)}.$$

Последний интеграл легко берется по частям. Производя интегрирование, получаем

$$K_1 \nu_2 \int_1^{x_1} x_1 (1 - x_1)^{-(K_1+1)}\,dx_1 = \frac{\nu_2 x_1}{(1 - x_1)^{K_1}} + \frac{\nu_2 (1 - x_1)^{1-K_1}}{1 - K_1} - \frac{\nu_2}{1 - K_1}. \tag{17}$$

Подставляя (17), (16) в (13), получим

$$x_2 = (1 - x_1)^{K_1}\left\{\eta + \frac{\nu_2 x_1}{(1 - x_1)^{K_1}} + \frac{\nu_2 (1 - x_1)^{1-K_1}}{1 - K_1} - \frac{\nu_2}{1 - K_1}\right\}. \tag{18}$$

Значение η находим из начальных условий, когда $x_1 = 0$; $x_2 = 0$, поэтому из уравнения (18) получаем

$$\eta_1 = 0. \tag{19}$$

Подставляя (19) в (18), находим, что

$$x_2 = \nu_2 x_1 + \frac{\nu_2}{1 - K_1}\left[(1 - x_1) - (1 - x_1)^{K_1}\right]. \tag{20}$$

Следовательно, количество вещества A_2, выраженное в долях от количества исходного вещества A_1, будет

$$\nu_2 x_1 - x_2 = \frac{\nu_2}{1 - K_1}\left[(1 - x_1)^{K_1} - (1 - x_1)\right]. \tag{21}$$

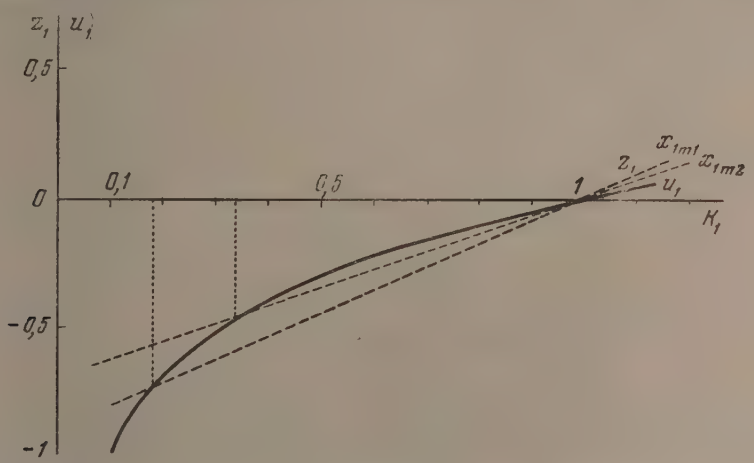
Выражение (21) позволяет определить степень превращения промежуточного продукта A_2 в зависимости от глубины превращения исходного вещества A_1. Количество вещества A_2 должно проходить через максимум. В точке максимума

$$\frac{d(\nu_2 x_1 - x_2)}{dx_1} = 0. \tag{22}$$

Находя производную от (21) и приравнивая ее к нулю, находим

$$(1 - x_{1m1})^{K_1 - 1} = \frac{1}{K_1} \tag{23}$$

где x_{1m1} — количество превратившегося вещества A_1, соответствующее максимальному выходу вещества A_2. Уравнение (23) позволяет опреде-



лить K_1. Это можно сделать графически. Прологарифмировав выражение (23), получим

$$(1 - K_1) \lg (1 - x_{1m1}) = \lg K_1.$$

Обозначим

$$(1 - K_1) \lg (1 - x_{1m1}) = z_1,$$
$$\lg K_1 = u_1. \tag{24}$$

Для этих уравнений построен график (см. рисунок). Точка пересечения z_1 с u_1 и дает искомый корень — значение K_1. Таким образом K_1 можно найти из опытных данных, определяя общее превращение исходного вещества x_{1m1}, соответствующее максимальному выходу продукта A_2.

Если $K_1 = 1$, что соответствует условию $k_1 = k_2$, выражение (20), как легко видеть, превращается в неопределенность. Поэтому уравнение (10) надо решать вновь, считая $K_1 = 1$, т. е. необходимо решать уравнение

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{\nu_2 x_1 - x_2}{1 - x_1}. \tag{25}$$

Это уравнение аналогично (10). Решение его дает

$$x_2 = \nu_2 x_1 + \nu_2 (1 - x_1) \ln (1 - x_1), \tag{26}$$

откуда количество промежуточного продукта A_2 будет

$$\nu_2 x_1 - x_2 = -\nu_2 (1 - x_1) \ln (1 - x_1) \tag{27}$$

Из условия максимума находим, что

$$1 + \ln (1 - x_{1m1}) = 0,$$

откуда находим, что

$$x_{1m1} = 1 - \frac{1}{e} = 0{,}63, \tag{28}$$

т. е. независимо от температуры, максимум выхода продукта A_2 будет соответствовать моменту, когда вещество A_1 превратится на 63%. Подставляя это значение в выражение (26), найдем значение x_{2m1}, соответствующее максимальному выходу продукта A_2:

$$x_{2m1} = 0{,}26\nu_2 \tag{29}$$

В рассматриваемом случае в выражение (29) надо подставить (26), что приводит к изменению вида выражения для x_3 и соответственно к изменению вида всех последующих выражений, определяющих x_5, x_6 и т. д.

Деля третье уравнение системы (9) на первое, получим

$$\frac{dx_3}{dx_1} = K_2 \frac{\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3}{1 - x_1}, \tag{30}$$

где

$$K_2 = \frac{k_3}{k_1}.$$

Подставляя в него значение x_2 по уравнению (20), получим

$$\frac{dx_3}{dx_1} + K_2 \frac{x_3}{1 - x_1} - K_2 \frac{\nu_3}{1 - K_1}\left[(1 - K_1)\frac{x_1}{1 - x_1} - (1 - x_1)^{K_1 - 1} + 1\right] = 0. \tag{31}$$

Это уравнение сводится к уравнению типа (12) и может быть записано

$$x_3' + f_1(x_1)\, x_3 - g_1(x_1) = 0. \tag{32}$$

Его решение будет аналогичным (13)

$$x_3 = e^{-F_1(x_1)}\left(\eta_2 + \int_0^{x_1} g_1(x_1)\, e^{F_1(x_1)}\, dx_1\right). \tag{33}$$

Поступая, как это описано выше, найдем

$$e^{F_1(x)} = (1 - x_1)^{-K_2} \tag{34}$$

и

$$\int_0^{x_1} g_1(x_1)\, e^{F_1(x_1)}\, dx_1 = \frac{\nu_3}{(1 - x_1)^{K_2}} - \frac{\nu_3}{(K_2 - 1)(1 - x_1)^{K_2 - 1}} -$$
$$- K_2 \frac{\nu_3}{(1 - K_1)(K_2 - K_1)(1 - x_1)^{K_2 - K_1}} + K_2 \frac{\nu_3}{(1 - K_1)(K_2 - 1)(-x_1)^{K_2 - 1}} +$$
$$+ \frac{\nu_3}{K_2 - 1} + K_2 \frac{\nu_3}{(1 - K_1)(K_2 - K_1)} - K_2 \frac{\nu_3}{(1 - K_1)(K_2 - 1)}. \tag{35}$$

Подставляя (34) и (35) в (33) и определяя из начальных условий константу η_2, находим

$$x_3 = \nu_3 x_1 + \frac{(K_1 + K_2 - 1)\,\nu_3 (1 - x_1)}{(K_2 - 1)(1 - K_1)} + K_2 \frac{\nu_3 (1 - x_1)^{K_1}}{(1 - K_1)(K_1 - K_2)} +$$
$$+ K_1 \frac{\nu_3 (1 - x_1)^{K_2}}{(1 - K_2)(K_2 - K_1)}. \tag{36}$$

Пользуясь выражениями (20) и (36), можно найти количество веще-

ства A_3, выраженное в долях от количества исходного вещества A_1, которое будет равно

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3 = -\frac{K_1\nu_3(1-x_1)}{(1-K_1)(1-K_2)} + \frac{(2K_2-K_1)\nu_3(1-x_1)^{K_1}}{(1-K_1)(K_2-K_1)} - \\ - K_1\frac{\nu_3(1-x_1)^{K_2}}{(1-K_2)(K_2-K_1)}. \quad (37)$$

Количество вещества A_3 также должно проходить через максимум. В точке максимума

$$\frac{d\left(\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3\right)}{dx_1} = 0. \quad (38)$$

Находя производную от (37) и приравнивая ее нулю, находим

$$\frac{1}{(1-K_1)(1-K_2)} + \frac{K_2(1-x_{1m2})^{K_2-1}}{(1-K_2)(K_2-K_1)} = \frac{(2K_2-K_1)(1-x_{1m2})^{K_1-1}}{(1-K_1)(K_2-K_1)}, \quad (39)$$

где x_{1m2} — относительное количество превратившегося вещества A_1, которому соответствует максимальный выход вещества A_3.

Обозначая

$$\frac{1}{(1-K_1)(1-K_2)} + \frac{K_2(1-x_{1m2})^{K_2-1}}{(1-K_2)(K_2-1)} = z_2, \quad (40)$$

$$\frac{(2K_2-K_1)(1-x_{1m2})^{K_1-1}}{(1-K_1)(K_2-K_1)} = u_2$$

и задавая различные значения K_2, можно построить кривые, соответствующие уравнениям (40). Точка пересечения этих кривых и будет давать числовое значение константы K_2.

Если $K_2 = 1$, то выражение (36) обращается в неопределенность. Поэтому уравнение (30) надо решать вновь, считая $K_2 = 1$. Уравнение (30) при этом запишется

$$\frac{dx_3}{dx_1} = \frac{\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3}{1-x_1}. \quad (41)$$

Подставляя в это уравнение x_2 по уравнению (20) и решая его, получим

$$x_3 = \nu_3 - K_1\nu_3(1-x_1)\ln(1-x_1) - \nu_3(1-x_1)\left[1 - \frac{1}{(K_1-1)^2}\right] - \frac{\nu_3(1-x_1)^{K_1}}{(K_1-1)^2}, \quad (42)$$

Количество промежуточного продукта A_3 будет

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3 = \nu_3(1-x_1)\left[\frac{2-K_1-2(1-K_1)^2}{(1-K_1)^2} + \frac{K_1(1-x_1)^{K_1-1}}{1-K_1} - K_1\ln(1-x_1)\right]. \quad (43)$$

Если же $K_2 = 1$ и $K_1 = 1$, то в выражение (41) надо подставлять значение x_2 по уравнению (26).

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему значению x_3:

$$x_3 = \nu_3(1-x_1)\left[\left\{1 + \frac{1}{2}\ln(1-x_1)\right\}\ln(1-x_1) + \frac{x_1}{1-x_1}\right]. \quad (44)$$

Количество промежуточного продукта A_3 будет

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} x_2 - x_3 = \nu_3 x_1 + \nu_3(1-x_1)\left[\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{1}{2}\{\ln(1-x_1\}^2\right]. \quad (45)$$

В этом случае, так же как и в предыдущем, из условия максимума можно найти количество x_{1m2} превратившегося вещества A_1, при котором будет наблюдаться максимальный выход вещества A_3. Величина x_{1m2} определяется соотношением

$$\frac{1-2x_{1m2}}{1-x_{1m2}} = \ln(1-x_{1m2}), \tag{46}$$

из которого видно, что и в этом случае максимальный выход вещества A_3 не зависит от температуры. При всех температурах максимальный выход вещества A_3 будет наблюдаться при одном и том же превращении вещества A_1, равном x_{1m2}.

Деля четвертое уравнение системы (9) на первое, получим

$$\frac{dx_4}{dx_1} = K_3 \frac{\frac{\nu_4}{\nu_3}x_3 - x_4}{1-x_1}, \tag{47}$$

где $K_3 = \frac{k_4}{k_1}$. Подставляя в это выражение значение x_3, согласно равенству (36) и интегрируя, получим

$$x_4 = \frac{\nu_4}{K_3-1}(K_3x_1-1) + \frac{\nu_4K_3(K_1+K_2-1)}{(K_2-1)(1-K_1)(K_3-1)}(1-x_1) +$$
$$+ \frac{\nu_4K_2K_3}{(1-K_1)(K_2-K_1)(K_2-K_1)}(1-x_1)^{K_1} + \frac{\nu_4K_1K_3}{(1-K_2)(K_2-K_1)(K_3-K_2)}(1-x_1)^{K_2} +$$
$$+ \nu_4\left[\frac{1}{K_3-1} - \frac{(K_1+K_2-1)K_3}{(K_2-1)(1-K_1)(K_3-1)} + \frac{K_1K_3}{(K_2-1)(K_2-K_1)(K_3-K_2)} -\right.$$
$$\left. - \frac{K_2K_3}{(1-K_1)(K_2-K_1)(K_3-1)}\right](1-x_1)^{K_3}. \tag{48}$$

Это позволяет вычислить количество вещества A_4, равное $\frac{\nu_4}{\nu_3}x_3 - x_4$, образующегося к моменту, когда газ проходит заданное сечение l. Количество вещества A_4 будет проходить через максимум, так как это вещество также является промежуточным продуктом. Из условия максимума можно определить константу K_3.

Рассмотренным выше путем могут быть исследованы случаи, когда $K_3 = 1$ или $K_3 = K_2 = 1$ или $K_3 = K_2 = K_1 = 1$ и т. п.

Подставляя значения x_2, x_3, x_4 и т. д., выраженные как функции x_1, согласно уравнениям (20), (36), (48), в первое уравнение системы (9) и интегрируя его, можно определить значение константы k_1. Зная последнюю, легко рассчитать значение констант скоростей всех последовательных реакций, так как нам известны $K_i = k_i/k_1$. Зная температурную зависимость констант скоростей последовательных реакций k_i, можно определить кажущуюся энергию активации каждой стадии. Из температурной зависимости K_i легко можно определить разность кажущихся энергий активации данной и первой стадий, так как

$$K_i = Ce^{-(E_i-E_1)/RT}, \tag{49}$$

где $K_i = \frac{k_i}{k_1}$, C — константа, E_i и E_1 — кажущиеся энергии активации данной и первой стадий.

В частном случае, когда реакция состоит только из двух стадий

$$A_1 \xrightarrow{k_1'} \nu_2A_2 \xrightarrow{k_2'} \nu_3A_3. \tag{50}$$

Дифференциальные уравнения скоростей после подстановки значений

σ_{A_1} и σ_{A_2}, в которых парциальные давления выражены по закону Дальтона через число граммолекул, в этом случае запишутся:

$$n_0 \frac{dx_1}{dl} = k_1 \frac{(1-x_1)P}{1+\alpha x_1+\beta x_2+b_{A_1}(1-x_1)P+b_{A_2}(\nu_2 x_1-x_2)P+b_{A_3}\frac{\nu_3}{\nu_2}x_2 P},$$
$$n_0 \frac{dx_2}{dl} = k_2 \frac{(\nu_2 x_1-x_2)P}{1+\alpha x_1+\beta x_2+b_{A_1}(1-x_1)P+b_{A_2}(\nu_2 x_1-x_2)P+b_{A_3}\frac{\nu_3}{\nu_2}x_2 P}, \quad (51)$$

где $\alpha = \nu_2 - 1$; $\beta = \frac{\nu_3}{\nu_2} - 1$. Деля второе уравнение системы (51) на первое, получим дифференциальное уравнение (10), которое позволяет определить значение x_2. Последнее определено уравнением (20), а количество $\nu_2 x_1 - x_2$ промежуточного продукта A_2 определено уравнением (21). Из условия максимума графическим путем при помощи равенств (24) легко определить значение K_1. Подставляя значение x_2 из уравнения (20) в первое уравнение системы (51), разделяя переменные и интегрируя, найдем, что

$$k_1 = \frac{n_0}{P(1-K_1)l}\left\{-(B+B_1)\ln(1-x_1) - B_1 x_1 + \frac{B_2}{K_1}(1-x_1)^{K_1} - \frac{B_2}{K_1}\right\}, \quad (52)$$

где

$$B = (1+b_{A_1}P)(1-K_1) + \left(\beta - b_{A_2}P + b_{A_3}\frac{\nu_3}{\nu_2}P\right)\nu_2,$$

$$B_1 = (\alpha - b_{A_1}P - b_{A_2}P\nu_2)(1-K_1) - \left(\beta - b_{A_2}P + b_{A_3}\frac{\nu_3}{\nu_2}P\right)\nu_2 K_1,$$

$$B_2 = \left(\beta - b_{A_2}P + b_{A_3}\frac{\nu_3}{\nu_1}P\right)\nu_2.$$

Числовое значение констант B, B_1 и B_2 может быть найдено на основе экспериментальных данных путем решения системы трех уравнений. Зная эти коэффициенты, легко рассчитать адсорбционные коэффициенты b_{A1}, b_{A2}, b_{A3}. Все эти уравнения, разумеется, справедливы только для кинетической области протекания реакции при изотермических условиях и при условии, что активность катализатора не меняется во время проведения процесса. В случае, если активность катализатора падает со временем или оказывается различной вдоль потока, то это необходимо учитывать. Для этого необходимо знать закон изменения активности катализатора. Этот закон должен быть найден на основании экспериментальных данных. В этом случае процесс будет нестационарным. Метод решения задачи для нестационарных химических процессов в потоке указан в работе [4].

ВЫВОДЫ

1. Дан вывод уравнений кинетики последовательной гетерогенной реакции первого порядка, состоящей из n стадий, протекающей в потоке, и рассмотрен частный случай реакции, состоящей из двух стадий.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступила
26.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков и В. С. Третьякова, ДАН, 87, 237, 1952.
2. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
3. Г. М. Панченков. Журн. физ. химии, 26, 454, 1952.
4. Г. М. Панченков, Уч. зап. МГУ, вып. 174, 53, 1955.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ

А. А. Колотий

Исследование молекулярного состояния расплавленных электролитов представляет не только теоретический интерес, но имеет и большое значение для рациональной постановки технического электролиза. Знание молекулярного состояния расплавленных солей должно облегчить выбор электролита и условий электролиза.

Основными вопросами, которые относятся к этой проблеме, являются: какие ионы и в каком соотношении они находятся в данном расплаве?

В настоящее время суждения о молекулярном состоянии расплавов мало связаны между собою. Это можно объяснить сложностью проблемы, отсутствием достаточного числа экспериментальных данных и расхождением выводов, полученных на основании различных методов [1—3].

В расплавленном сложном электролите предполагают наличие простых и комплексных молекул и ионов. Вероятно, при плавлении солей сохраняется подобие структуры кристаллической решетки [4, 5]. Исследование молекулярного состояния индивидуальных расплавленных солей ограничено. Вопрос об их ассоциации является дискуссионным [1, 3].

Ряд интересных выводов о молекулярном состоянии расплавленных солей был сделан на основании изучения диаграмм: электрохимическое свойство системы — ее состав. При этом к электрохимическим свойствам следует отнести: электропроводность и ее температурный коэффициент, э. д. с. химических цепей:

$$\mathrm{Me_I} \,|\, \underset{c_X}{\mathrm{Me_I X}} - \mathrm{Me_{II}\, X} \,|\, \mathrm{X_2}$$

и ее температурный коэффициент, а также э. д. с. концентрационных элементов с переносом:

$$\mathrm{Me_I} \,|\, \underset{c_X}{\mathrm{Me_I X}} - \mathrm{Me_{II}\, X} \,\|\, \underset{c=\mathrm{const}}{\mathrm{Me_I X}} - (\mathrm{Me_{II}\, X}) \,|\, \mathrm{Me_I},$$

без переноса:

$$\mathrm{Me} \,|\, \underset{c_X}{\mathrm{Me_I X}} - \mathrm{Me_{II} X} \,\|\, \mathrm{Me_{III} X} \,|\, \mathrm{Me_{III}'} \,|\, \mathrm{Me_{III} X} \,|\, \underset{c=\mathrm{const}}{\mathrm{Me_I X}} - \mathrm{Me_{II} X} \,|\, \mathrm{Me_I},$$

и температурный коэффициент э. д. с. концентрационной цепи. Преимущество цепей без переноса состоит в отсутствии диффузионного потенциала.

Величина э. д. с. гальванического элемента зависит от активности металлических ионов, которые находятся в равновесии с комплексными ионами в расплаве. Поэтому на основании измерения э. д. с концентрационных элементов и построения графиков: э. д. с. (т. е. свойство системы) — состав, можно судить о комплексах, находящихся в расплаве при данных условиях. В этом состоит преимущество потенциометрического метода перед термическим анализом.

О молекулярном состоянии расплавленных солей также можно судить по форме I—V кривых и величинам потенциалов разложения.

Цель нашей работы состоит в изучении молекулярного состояния рас-

плавленных систем AgHal—NaHal. Мы изучали концентрационные цепи с переносом и без переноса. В последнем случае в качестве сравнительного электрода служил разработанный нами стеклянный оловянно-натриевый электрод сравнения [6—8].

Устранение перемешивания солей в концентрационных цепях с переносом и без переноса достигают, применяя капилляры, промежуточные электролиты и диафрагмы.

При наличии растворителя дополнительный скачок по обе стороны диафрагмы компенсируется. Диафрагма устраняет перемешивание и уменьшает диффузию.

В расплавах диффузионный потенциал должен быть незначительным, во-первых, потому, что при повышении температуры подвижности катиона и аниона выравниваются [9]; во-вторых, потому, что перенос электричества осуществляется главным образом растворителем [10].

В концентрационной цепи:

$$\underset{c_X}{Me_I \mid Me_IX - Me_{II}X} \parallel \underset{c=const}{Me_IX - Me_{II}X} \mid Me_I,$$

не должна иметь место реакция обмена:

$$Me_{II}X + Me_I \rightleftarrows Me_IX + Me_{II},$$

которая ведет к образованию сплава $Me_I - Me_{II}$. Поэтому металлы Me_I и Me_{II} должны различаться по электрохимическим свойствам, что имеет место для серебра и натрия.

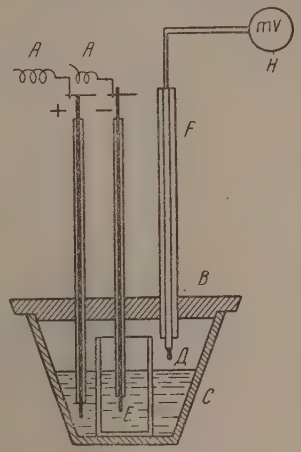


Рис. 1. Электролитическая ячейка для измерения э. д. с. концентрационных цепей. *A* — электроды; *B* — шамотовая крышка; *C* — фарфоровый тигель, *Д* — расплав; *E*—корундовая диафрагма; *F* — Pt—Pt — Rh термопара; *H* — милливольтамперметр

Нами были измерены впервые э. д. с. следующих гальванических элементов:

$$\underset{c_X}{Ag \mid AgCl - NaCl} \parallel AgCl \mid Ag; \quad (1)$$

$$\underset{c_X}{Ag \mid AgBr - NaBr} \parallel AgBr \mid Ag; \quad (2)$$

$$Ag \mid AgJ \parallel NaJ \mid \text{стекло} \mid Sn - Na; \quad (3)$$

$$Ag \mid AgJ - NaJ \parallel NaJ \mid \text{стекло} \mid Sn - Na; \quad (4)$$

Для цепей (1) — (3) в соответствии с правилом разности Лоренца через границу раздела солей осуществляется перенос ионов галоида, и диффузионный потенциал будет невелик. Для цепей (4) диффузионный потенциал будет незначительным, так как по обе стороны диафрагмы находится иодистый натрий. Из величин э. д. с. гальванических цепей (3) и (4) рассчитывали величины э. д. с. гальванической цепи; $Ag \mid AgJ \parallel AgJ - NaJ \mid Ag$.

В качестве объектов исследования мы выбрали двойные системы:

$$AgCl - NaCl; \quad AgBr - NaBr \text{ и } AgJ - NaJ.$$

В соответствии с данными термического анализа [11] нужно отметить усиление тенденции к химическому взаимодействию между галогенидом серебра и галогенидом натрия при переходе от соединений натрия к соединениям калия и от хлоридов к иодидам. В системах NaHal — AgHal наблюдают переход от изоморфных смесей с температурным минимумом к эвтектике (AgJ — NaJ). В системах KHal — AgHal наблюдают переход от эвтектик к соединению ($KJ \cdot 2AgJ$).

Саккур [10], криоскопическим методом, и Г. Шульц [12], на основании диффузии катиона в стекло, сделали попытку определить степень диссоциации индивидуальных галогенидов серебра, но их данные не согласуются между собою.

Концентрационные цепи для хлористого серебра были исследованы Саккуром [10], Бликслагером [13], Голубом, Нейбарт и Зауэрвальдом [14], С. А. Плетеневым и В. Н. Розовым [15]. При этом в качестве растворителей служили соответственно расплавы: KCl — NaCl; LiCl — KCl—NaCl; $PbCl_2$ и KCl — LiCl; NaCl—$CaCl_2$. Сальстром и Гильдебранд [16] измерили э. д. с. химических цепей для различных концентраций хлористого и бромистого серебра в расплавленных: LiBr, NaBr, KBr, RbBr и LiCl.

При измерении э. д. с. концентрационных цепей мы применяли корундовые диафрагмы для разделения электролитов.

Расплавы AgHal — NaHal мы помещали в фарфоровые тигли, а AgHal и NaJ в корундовый цилиндр-диафрагму. Концентрацию галогенидов серебра изменяли путем постепенного добавления определенных навесок галогенидов серебра. Электроды вставляли в отверстия шамотовой крышки. Серебряные электроды представляли собою пластинки, к которым приваривалась серебряная проволока в качестве контакта. Серебряная проволока изолировалась от действия расплава фарфоровыми трубками.

Гордон [9] установил, что в расплавах состояние поверхности серебряных электродов не влияет на величину э. д. с. концентрационного элемента.

В качестве термостата служила тигельная электропечь, наполненная на $^2/_3$ песком. Оголенный конец Pt — Pt — Rh термопары находился над поверхностью раплава. Температуру регулировали при помощи реостата с точностью $\sim 2°$.

Исследуемая ячейка изображена на рис. 1.

Результаты наших измерений приведены в табл 1—3.

Таблица 1

э.д.с. концентрационных элементов: Ag | AgCl ‖ AgCl—NaCl | Ag, вольты
c_x

Молярная доля AgCl, N_1	Температура °C					$\frac{\Delta E}{\Delta T}$, $\frac{V}{град.}$
	830	840	850	860	870	
0,0023	0,4480	0,4590	0,4700	—	—	+0,00110
0,0165	0,3313	0,3359	0,3387	0,3426	0,3470	+0,00039
0,0475	0,2445	0,2473	0,2504	0,2526	0,2559	+0,00028
0,3339	0,0785	0,0792	0,0803	0,0813	0,0822	+0,00009

Таблица 2

э.д.с. концентрационных элементов: Ag | AgBr ‖ AgBr—NaBr | Ag, вольты
c_x

Молярная доля AgBr, N_1	Температура °C						$\frac{\Delta E}{\Delta T}$, $\frac{V}{град.}$
	780	790	800	810	820	830	
0,0023	0,4794	0,4844	0,4909	0,4936	0,5032	0,5090	+0,00059
0,0160	0,3501	0,3543	0,3582	0,3637	0,3666	0,3708	+0,00041
0,0476	0,2546	0,2548	0,2573	0,2602	0,2635	0,2663	+0,00023
0,3318	0,0495	0,0504	0,0515	0,0525	0,0532	0,0547	+0,00010

Таблица 3

э.д.с. концентрационных элементов: Ag | AgJ ‖ AgJ—NaJ | Ag, вольты
c_x

Молярная доля AgJ,	Температура °C					$\frac{\Delta E}{\Delta T}$, $\frac{V}{град.}$
	690	700	710	720	730	
0,0023			0,4239	0,4255	0,4250	+0,00006
0,0083		0,3884	0,3915	0,4033	0,4014	+0,00043
0,0164		0,3187	0,3204	0,3226	0,3246	+0,00019
0,0476			0,2244	0,2247	0,2254	+0,00006
0,0909		0,1232	0,1395	0,1600	0,1741	+0,00169
0,1669			0,1080	0,1081	0,1111	+0,00015
0,3323	0,0990	0,1008	0,1032	0,1031		+0,00013
0,4560	0,0470	0,0455	0,0451	0,0456	0,0445	—0,00006
0,6263	0,0392	0,0385	0,0380	0,0367		—0,00080

В таблицах приведена средняя величина измеренных э. д. с., измерения проводились с точностью до одной десятой милливольта. Для более концентрированных растворов расхождения величин э. д. с. составляли несколько десятых милливольта, а для разбавленных — несколько милливольт.

Как видно из табл. 1—3, температурные коэффициенты концентрационных цепей для хлористого и бромистого серебра больше нуля, что согласуется с теорией. Температурный коэффициент концентрационной цепи для иодистого серебра меняет свой знак при изменении концентрации галогенида серебра в пределах от 0,33 до 0,46 моля. Для этой концентрации величина э. д. с. концентрационного элемента для иодистого серебра примерно в два раза больше, чем для бромистого и хлористого серебра, как видно из табл. 4. Это свидетельствует о более сильном химическом взаимодействии серебра с иодистым натрием.

Таблица 4

э.д.с. концентрационных элементов: Ag | AgHal ‖ AgHal—NaHal | Ag при 830°, вольты

Молярная доля AgHal, N_1	Анионы		
	c_X		
	J′	Br′	Cl′
0,0023	0,43*	0,50	0,50
0,016	0,34*	0,37	0,33
0,047	0,23*	0,26	0,24
0,33	0,11*	0,05	0,07

Звездочкой в табл. 4 отмечены экстраполированные величины.

На основании данных о величинах э. д. с. концентрационных цепей мы рассчитали активности галогенидов серебра.

Для того чтобы определить активность вещества из величин э. д. с. концентрационного элемента по формуле

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a'},$$

за стандартное состояние принимают активность индивидуальной расплавленной соли. При этом $a = N = 1$ (N — молярная доля) и тогда

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln a.$$

Отсюда

$$\lg a = -\frac{E}{0{,}0001984T}.$$

Такой прием позволяет судить об изменении величин активностей при разбавлении.

На основании вышеприведенных формул рассчитывают молярную активность соли ввиду того, что неизвестно, как выбрать стандартное состояние для отдельных ионов в расплавленных солях. Проблема определения активностей отдельных ионов еще не решена.

Ю. К. Делимарский и Б. Ф. Марков [17, 18] отмечают, что при плавлении ионных кристаллов остается некоторая упорядоченность. В ионном расплаве число неупорядоченных ионов несравненно больше, чем в твердом кристалле. Неупорядоченные ионы, обусловливающие электропроводность расплавленной соли, можно рассматривать как «свободные» ионы. Тогда отношение числа «свободных» ионов к числу возможных ионов можно назвать степенью электролитической диссоциации расплавленной соли. Многие расплавленные соли почти не проводят электрического тока, например $ZnCl_2$ и $AlBr_3$. Это объясняется отсутствием достаточного числа свободных ионов.

По величине активности можно судить о химическом взаимодействии и о характере диссоциации в данной системе [15, 19]. Если активность превышает молярную долю, это значит, что либо происходит диссоциация автокомплексов и простых, не распавшихся на «свободные» ионы молекул, либо взаимодействие отсутствует, и может иметь место даже расслоение. Если молярная доля превышает активность, существует взаимодействие между компонентами вплоть до комплексообразования.

В табл. 5 приведены величины для активностей хлористого, бромистого и иодистого серебра, полученные нами на основании экспериментальных, а также литературных данных.

Как видно из табл. 5, активность для галогенидов серебра больше

Таблица 5

Активность галогенидов серебра в смесях: AgHal—NaHal

Молярная доля AgCl, N_1	Активность AgCl, a_1 830°	Молярная доля AgBr, N_1	Активность AgBr, a_1 830°	Коэффициент активности AgBr, f_1 830°	Молярная доля AgJ, N_1	Активность AgJ, a_1 710°
0,0023	0,0090	0,0023	0,0047	2.023	0,0023	0,0067
					0,0083	0,0098
0,0165	0,0307	0,0160	0,0202	1,260	0,0164	0,0228
0,0476	0,0763	0,0476	0,0606	1,273	0,0476	0,0709
					0,0909	0,1950
					0,1669	0,2795
0,3339	0,4378	0,3318	0,5622	1,694	0,3323	0,2958
По данным Сальстрома для AgCl—LiCl при 600°		По данным Сальстрома для AgBr—NaBr при 600°			Наши данные	
0,469	0,649	0,5130	0,5861	1,142	0,4560	0.5872
0,573	0,712	0,6045	0,6658	1,101	0,6263	0,6387
0,690	0,775	0,7486	0,7956	1,063		
0,804	0,824					

молярной доли, а, следовательно, коэффициент активности больше единицы. Только для концентрации 0,33 моля иодистого серебра активность меньше молярной доли, и, следовательно, коэффициент активности меньше единицы.

Коэффициент активности для бромистого серебра имеет минимум (табл. 5), что говорит о большем взаимодействии в системе AgBr—NaBr, чем в системе AgCl—NaCl. Вероятно, в системах AgBr—NaBr и AgCl—NaCl при разбавлении происходит диссоциация автокомплексов и простых молекул галогенидов серебра. В системе AgJ—NaJ, очевидно, имеет место химическое взаимодействие. Оптические исследования расплавленной системы AgBr—NaBr [20] также показали, что в ней отсутствует комплексообразование.

На основании наших исследований концентрационных цепей галогенидов серебра можно предположить, что в индивидуальном расплавленном состоянии галогениды серебра ассоциированы, в то время как в одной из прежних работ [2] мы показали, что на основании исследования $I - V$ кривых индивидуальных расплавленных галогенидов [21] серебра этого предположения сделать нельзя.

В табл. 5 для сравнения с нашими данными приведены активности для бромистого и хлористого серебра, рассчитанные Сальстромом [16] при 600° на основании измеренных величин э. д. с. химических цепей: $Ag|\underset{c_X}{AgCl}—LiCl|Cl_2$ и $Ag|\underset{c_X}{AgBr}—NaBr|Br_2$.

Как видно из приведенных данных, Сальстром исследовал более концентрированные растворы и нашел, что активность AgCl и AgBr возрастает с повышением молярной доли галогенидов серебра. То же самое имеет место и в нашей работе. Данные Сальстрома для AgBr таким образом хорошо дополняют наши результаты.

Для сравнения мы рассчитали активности для хлористого серебра по данным работ [14, 15]. В соответствии с полученными величинами, которые мы здесь не приводим, активность хлористого серебра в расплавленных $NaCl—CaCl_2$ и $PbCl_2$ больше молярной доли, а коэффициент активности больше единицы.

С. А. Плетенев и В. Н. Розов [15] сравнивали зависимость величин э. д. с. концентрационных элементов, полученных экспериментальным путем, от $\lg \frac{1}{N_1}$ (где N_1 — молярная доля компонента) с такой же зависимостью для теоретических значений э. д. с., которая имеет вид прямой. При наличии соединений, обнаруживаемых методами термиче-

ского анализа, зависимость э. д. с. от $\lg \frac{1}{N_1}$ имеет вид кривой с изломами [15]. Они характеризуют состав соединений. Для некоторых систем такие изломы могут иметь место даже в том случае, когда на диаграмме состояния нет дистектик. Поэтому потенциометрические исследования дают возможность судить о химическом взаимодействии и образовании соединений в расплавленных солях.

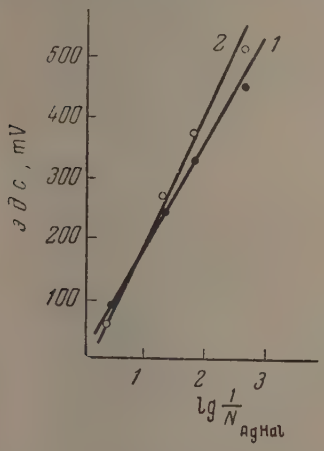


Рис. 2

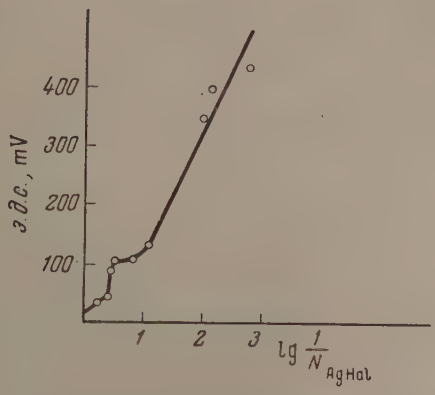


Рис.

Рис. 2. Зависимость э. д. с. концентрационных цепей от $\lg \frac{1}{N_{AgHal}}$; *1* — AgCl при 850°; *2* — AgBr при 830°

Рис. 3. Зависимость э. д. с. концентрационной цепи для AgJ от $\lg \frac{1}{N_{AgJ}}$ при 710°

На рис. 2, 3 показана зависимость величин э. д. с. концентрационных цепей от $\lg \frac{1}{N_1}$ для хлористого, бромистого и иодистого серебра по нашим данным. Для хлористого и бромистого серебра эта зависимость линейная, а для иодистого серебра на рис. 3 виден излом между 0,2 и 0,45 моля AgJ. На основании этого можно предположить образование соединений в расплаве AgJ—NaJ с координационным числом три. Оптическое исследование показало, что в расплавленной смеси AgBr—NaBr нет химических соединений [20].

ВЫВОДЫ

1. Измерены э. д. с. концентрационных элементов с переносом и без переноса для хлористого, бромистого и иодистого серебра. В качестве растворителей служили галогениды натрия. Для исследования концентрационных цепей без переноса был применен стеклянный оловянно-натриевый электрод сравнения.

2. Были рассчитаны активности для галогенидов серебра в расплавах. При этом найдено, что активности больше молярных долей, а, следовательно, коэффициенты активностей больше единицы. Только для иодистого серебра для концентрации 0,33 моля активность меньше молярной доли, а, следовательно, коэффициент активности меньше единицы. Это говорит о химическом взаимодействии между иодистым серебром и иодистым натрием.

3. Для хлористого и бромистого серебра наши исследования согласуются с исследованиями других авторов.

4. Температурные коэффициенты э. д. с. концентрационных цепей для хлористого и бромистого серебра больше нуля, а для иодистого серебра наблюдается изменение знака температурного коэффициента при концентрации 0,33 моля иодистого серебра. Величина э. д. с. концентрационной цепи для иодистого серебра при этой же концентрации примерно в два раза больше, чем для хлористого и бромистого серебра. Зависимость величины э. д. с. концентрационных цепей от $\lg\frac{1}{N_1}$ для хлористого и бромистого серебра имеет линейный характер, а для иодистого наблюдается излом в интервале концентрации 0,2—0,45 моля иодистого серебра.

На основании этих данных можно прийти к выводу об образовании соединений между иодистым серебром и иодистым натрием с координационным числом три.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступила
14.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Избеков, Сборник трудов первой Всесоюзной конференции по неводным растворам, Изд-во АН УССР, 1935, стр. 142
2. Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий, Укр. хим. журн., **17**, 877, 1951.
3. В. П. Барзаковский, Сборник работ ГИПХ, вып. 35,5, 1940.
4. М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, **26**, 263, 1953.
5. Ю. К. Делимарский, Работы по химии растворов и комплексных соединений, ИОНХ, АН УССР, 1954, стр. 29.
6. Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий, Укр. хим. журн., **16**, 438, 1950.
7. А. А. Колотий, Укр. хим. журн., **20**, 502, 1954.
8. Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий, Журн. физ. химии, **28**, 1169, 1954.
9. C. Gordon, Zs. phys. Chem., **28**, 302, 1899.
10. O. Sackur, Zs. phys. Chem., **83**, 297, 1913.
11. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Berlin, 1923, стр. 603, 607, 608.
12. G. Schulze, Zs. Electrochem, **19**, 122, 1913.
13. H. Blickslager, Rec., **46**, 305, 1927.
14. L. Holub, F. Neubart u F. Sauerwald, Zs. phys. Chem., **174**, 161, 1935.
15. С. А. Плетенев и В. Н. Розов, Журн. физ. химии, **9**, 854, 1937.
16. J. Salstrom, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 4650, 1930; **53**, 3385, 1794, 1931; **54**, 4252, 1932; **58**, 1848, 1936.
17. Ю. К. Делимарский, Укр. хим. журн., **21**, 449, 1955.
18. Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский, Укр. хим. журн., **19**, 255, 1953.
19. Б. Ф. Марков, Журн. физ. химии, **23**, 1464, 1949.
20. C. D. Thurmond, Journ. Amer., Chem. Soc., **75**, 3928, 1953.
21. О. К. Кудра и Е. Б. Гитман, Укр. хим. журн., **16**, 603, 1950.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

I. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СДВИГА ПОТЕНЦИАЛА РАЗРЯДА ИОНОВ ЗА СЧЕТ НЕРГИИ СМЕЩЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВ\

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

Рассмотрение вопроса о совместном разряде ионов двух или нескольких металлов с образованием сплава на катоде представляет не только теоретический, но и практический интерес в связи с разработкой методов и усовершенствованием процессов получения металлических покрытий, обладающих специальными, необходимыми для техники свойствами.

К настоящему времени известно много сплавов, которые могут быть получены электролитическим путем.

В статье Фауста [1], в которой автор дает обзор работ по электролитическому получению сплавов за 10 лет (с 1930 по 1940 г.), цитируется свыше 250 работ по получению сплавов. За период с 1940 по 1954 г. число опубликованных работ по сплавам также очень велико.

В большинстве этих исследований ставилась чисто практическая задача отыскания возможностей получения сплава тех или иных металлов. В них содержатся материалы, относящиеся к вопросу о зависимости состава электролитического осадка от состава раствора, плотности тока и других условий электролиза. Весьма ограниченное число работ посвящено изучению механизма электрокристаллизации сплавов.

В результате изучения литературы по вопросу о получении сплавов можно установить, что путем электролиза могут быть получены сплавы, в состав которых входят металлы, не выделяющиеся в чистом виде на катоде. К их числу относятся такие, которые не могут быть выделены из водных растворов в чистом виде из-за значительного электроотрицательного потенциала их выделения [2], а также такие, как Mo, W и Re, выделяющиеся на катоде в чистом виде лишь с очень малыми выходами по току [3]. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию возможности получения различных сплавов, многие основные вопросы этой проблемы остаются неразрешенными.

Совершенно недостаточны наши сведения о фазовой природе сплавов, возникающих при электролизе. Во многих случаях остается открытым вопрос о том, является ли полученный на катоде сплав механической смесью кристаллов чистых металлов, или в процессе электролиза возникает фаза твердого раствора или интерметаллического соединения; совсем мало данных, характеризующих соответствие фазового состава сплава с диаграммой равновесия этой системы.

Недостаточно изучен вопрос об основных условиях, определяющих возможность соосаждения ионов двух или нескольких металлов.

Как известно, соосаждение двух сильно отличающихся по своим потенциалам металлов может происходить в условиях предельного тока диффузии для более благородного металла. В этом случае, однако, осадки нередко оказываются рыхлыми; в связи с этим большой интерес представляет метод сближения потенциалов разряда осуществляемого различными путями. Это сближение может быть достигнуто путем изменения активности ионов в растворе (например, в результате комплексообразования

и др.) или под влиянием специального воздействия на кинетику процесса (изменения хода кривых $I—E$).

Потенциалы выделения могут оказаться сближенными также в результате смещения потенциалов разряда ионов за счет энергии взаимодействия компонентов при образовании сплава.

В литературе, посвященной вопросу электрокристаллизации сплавов, довольно часто встречаются указания на то, что при совместном разряде ионов двух или нескольких металлов выделение их может происходить при потенциалах, несколько более положительных, чем равновесный потенциал соответствующего металла в растворе собственных ионов той же концентрации [4—7]. В качестве классического примера обычно приводится процесс разряда ионов натрия на поверхности ртути с образованием амальгамы натрия. Разряд ионов натрия в этих условиях начинается при потенциале более положительном, чем равновесный, на величину, близкую к 1 V. Это облагораживание потенциала разряда связано, как уже отмечалось, с выделением некоторого количества энергии при образовании сплава.

Подобным образом во всех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовать твердый раствор или химическое соединение, можно надеяться на некоторое облагораживание потенциалов разряда ионов. Однако это облагораживание потенциала при образовании сплава происходит как в отношении одного, так и в отношении другого компонента. В итоге одностороннего сдвига потенциалов выделения разность между ними может как вырасти, так и уменьшиться или же сохранить свое первоначальное значение.

Сближение потенциалов при этом может возникнуть в том случае, если облагораживание потенциала, происходящее при образовании сплава, в отношении обоих компонентов, окажется большим для электроотрицательного металла. В этих случаях возникает возможность электролитического получения в виде сплава таких металлов, которые не могут быть получены в чистом виде при электроосаждении из водных растворов.

В связи с этим большое значение приобретает задача нахождения расчетных или экспериментальных путей для количественной оценки сближения потенциалов выделения за счет «энергии смешения».

Существует ряд методов, позволяющих с той или иной степенью точности определять величины «энергии смешения» в случае металлических систем. На основе этих данных, как будет показано ниже, возможно вычисление изменения парциальной молярной свободной энергии и обусловленного ею смещения потенциалов выделения компонента при его вхождении в сплав.

В ряде случаев изменение парциальной молярной свободной энергии компонентов при вхождении их в сплав может быть без особых трудностей найдено экспериментально. Так, в случае систем, включающих компоненты с различной и достаточно высокой упругостью пара, соответствующие значения могут быть получены из данных по изменению упругости пара в результате смешения [8—10].

Величина смещения потенциала выделения более электроотрицательного компонента может быть непосредственно найдена на основе данных измерения электродвижущей силы элемента, состоящего из исследуемого сплава и металла, погруженных в раствор соли более электроотрицательного металла. Электрод должен состоять из металла наиболее электроотрицательного из всех компонентов, входящих в сплав [11].

С целью приближения условий опыта к обратимым и поддержания постоянства состава сплава (А—В) на поверхности электрода измерение э. д. с. цепи:

Сплав (А — В)	Раствор соли электроотрицательного метала (В)	Металл (В)

осуществляется обычно при повышенных температурах, в предположении, что диффузия атомов металла в глубь электрода достаточно велика. В качестве электролита приходится чаще всего пользоваться расплавленными солями соответствующих металлов. Надежность определения сдвига потенциалов этим способом связана с требованием обратимости электродов в растворе, как известно, не всегда достижимой, и достаточной разности в значениях потенциалов компонентов А и В.

Упомянутые здесь (лишь частично) условия, ограничивающие использование методов экспериментального определения величин изменения парциальной молярной свободной энергии или непосредственно — смещения потенциала, выдвигают задачу рассмотрения вопроса о возможности и практической ценности методов термодинамического расчета сдвига потенциалов выделения компонентов за счет энергии смешения. К сожалению, литературные данные, относящиеся к этому вопросу, весьма ограничены.

Для вычисления величины смещения потенциала разряда ионов при электроосаждении сплава за счет энергии смешения по общеизвестному из термодинамики соотношению: $\Delta E = \Phi/nF$, необходимо знать происходящее при этом уменьшение парциальной молярной свободной энергии осаждаемого вещества.

Вычисление величины Φ осуществляется по данным дифференциальных теплот смешения по известному термодинамическому соотношению

$$\overline{\Phi} = \overline{U} - T\overline{S}.$$

Изменением объема применительно к данному случаю можно пренебречь.

Следует отметить, что величина $\overline{U}$ в этом уравнении представляет собой дифференциальную теплоту смешения. Как известно, интегральная теплота смешения представляет собой ту теплоту, которая выделяется при смешении определенных количеств чистых компонентов А и В. Дифференциальная же теплота смешения представляет собой теплоту, рассчитанную на один моль чистого вещества, бесконечно малое количество которого прибавляется к раствору заданной концентрации.

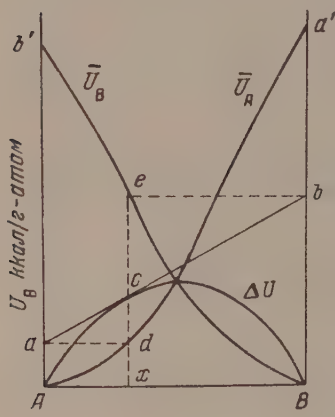
При электроосаждении металла можно представить себе, что каждый атом компонента разряжается на поверхности сплава уже заданной концентрации, т. е. процесс протекает в условиях, соответствующих выделению дифференциальной теплоты смешения. Кроме того, уже из самих определений дифференциальной и интегральной теплот смешения видно, что термодинамические расчеты следует проводить на основе данных дифференциальных теплот. Вместе с тем, в большинстве случаев, в справочных таблицах и работах приводятся значения интегральных теплот образования сплавов; это объясняется тем, что для различного рода термохимических расчетов более удобно пользоваться именно этими величинами.

Для перехода от интегральных теплот к дифференциальным можно воспользоваться способами пересчета, предложенными в литературе [12, 13].

Для систем, компоненты которых способны образовать непрерывный ряд твердых растворов, наиболее удобен аналитический способ вычисления.

Для систем металлов, характеризуемых более сложными диаграммами равновесия (например, несколько твердых растворов, наличие нескольких химических соединений и др.), вычисление дифференциальных теплот проще осуществляется графическим способом нахождения парциальных величин из данных экспериментально установленной зависимости интегральной теплоты смешения от концентрации.

Предположим, что необходимо найти величины дифференциальных теплот $\overline{U}_A$ и $\overline{U}_B$ для сплава, содержащего x молей компонента А и $(1-x)$ молей компонента В, где x — молярная доля. Для этой цели следует провести касательную к кривой в точке, соответствующей концентраии x (линия abc, см. рисунок). В точке пересечения касательной с ординатами, отвечающими концентрациям $n_A=1$, $n_B=0$ и $n_A=0$, $n_B=1$, получают соответствующие величины дифференциальных теплот $\overline{U}_A$ и $\overline{U}_B$. Пользуясь этим методом можно построить кривые, отвечающие значениям дифференциальных теплот для сплавов различных составов. На рисунке кривая Aa' представляет собой изменение дифференциальной теплоты растворения компонента A в сплавах с различным содержанием его. Аналогично, кривая Bb' дает зависимость теплоты от концентрации при растворении компонента В в сплаве. В том случае, если два компонента образуют химическое соединение, например АВ, и при этом не наблюдается областей твердых растворов, значения молярных интегральных и дифференциальных теплот совпадают [14].



Останавливаясь на вопросе об экспериментальном определении энергии смешения, необходимой для расчета величины Ф, следует указать, что использование обычных термохимических методов, дающее удовлетворительные результаты для систем с низкими температурами плавления, встречает серьезные затруднения в случае тугоплавких металлов. В последних случаях целесообразнее использовать дифференциальный метод; в этом методе теплота смешения определяется как разность между теплотой взаимодействия чистых металлов с каким-либо третьим веществом (в частности, с теплотой растворения их в кислоте) и теплотой взаимодействия сплава с этим же веществом. В случае малых величин теплот смешения точность результатов снижается (ошибки могут достигать $\pm 10\%$) [15].

В связи с отмеченными здесь трудностями число термохимически исследованных сплавов невелико, а детально изученные системы насчитываются единицами. Чрезвычайно мало число данных для систем, характеризуемых непрерывным рядом твердых растворов. Некоторые термохимические данные, относящиеся к сплавам, можно найти в цитированных выше работах Бильца, а также Олендера и Кубашевского. Трудности, с которыми связано непосредственное определение теплот смешения в случае металлических систем, приводят к необходимости отыскания других путей для расчета этих величин. С этой точки зрения, значительный интерес вызывает возможность использования результатов исследований, связанных с разработкой методов теоретического построения диаграмм плавкости. Представляется возможным использовать этот метод в обратном направлении — вычислять теплоты смешения из данных экспериментально построенной диаграммы равновесия этой системы.

Из обзора литературы по вопросу теоретического построения диаграмм равновесия для простейших случаев можно вывести положительное заключение о подобном пути для нахождения теплот смешения в случае компонентов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

Вычисления могут быть проведены, например, с использованием уравнений, выведенных в работе В. И. Данилова и Д. С. Каменецкой [16]. Соответствующее уравнение имеет следующий вид:

$$U'(1-2x)-U''(1-2y)-Q_a\frac{T_a-T}{T_a}+Q_b\frac{T_b-T}{T_b}+$$
$$+RT\ln\frac{x(1-x)}{(1-x)y}=0. \qquad (1)$$

В уравнении U' и U'' являются теплотами смешения для первой и второй фаз, x и y — концентрации в первой и второй фазах компонента A, Q_a и Q_b — теплоты плавления чистых компонетов. В это уравнение входят две неизвестные величины U' и U''. Принимая, что U' и U'' мало зависят от температуры, можно составить систему уравнений для двух температур T_1 и T_2 и соответственно двух концентраций x_1, x_2, y_1 и y_2. Решая эти уравнения совместно, можно определить величины U' и U''.

Сходное уравнение в несколько более общем виде было выведено Б. Я. Пинесом [17]:

$$RT = \frac{y(1-y)U_0'' - [x^2 + y(1-2x)]U_0' - kq[(1-y)T_a + yT_b]}{(1-y)\ln\frac{1-x}{1-y} + y\ln\frac{x}{y} - q} =$$

$$= \frac{[y^2 + x(1-2y)]U_0'' - x(1-x)U_0' - kq[(1-x)T_a + xT_b]}{(1-x)\ln\frac{1-x}{1-y} + x\ln\frac{x}{y} - q}, \qquad (2)$$

где $q = \frac{S_0' - S_0''}{N}$ — скачок энтропии при фазовом переходе.

Уравнения (1), (2), были получены в результате применения метода теоретического построения кривых распада твердого раствора, предложенного впервые Беккером, к случаю равновесия в системах, включающих фазовые переходы. Вывод уравнения (2) осуществлен в предположении о том, что разность энтропий сосуществующих фаз определяется лишь типом кристаллических решеток фаз и не зависит от состава. Оба уравнения (1) и (2) выведены в предположении, что энергия смешения не зависит от концентрации. Следует отметить, что в дальнейшем Б. Я. Пинесом, а также авторами одной из более поздних работ в этой области — И. Л. Аптекарем и Б. Н. Финкельштейном [18] — уравнения кривых фазовых превращений были уточнены путем учета искажений решетки, обусловливающих изменение энергии смешения при изменении состава системы. Б. Я. Пинес и Я. Е. Гегузин осуществили проверку соответствия уравнения (2), к которому может быть сведено и уравнение (1) с данными экспериментально построенных диаграмм плавкости [19].

Для систем Cu—Ni соответствие оказалось весьма удовлетворительным; также хорошо совпадающие результаты были получены для систем Ag—Pd, Ag—Au и Cu—Pd. Для системы висмут — сурьма было найдено, что теоретически построенная кривая ликвидуса совпадала с экспериментальной, в то время как экспериментально установленное положение линии солидуса не совпадало с теоретически построенной. Авторы объяснили возникшее расхождение неравновесным переходом из твердого в жидкое состояние.

Вышеизложенное указывает на возможность использования данных экспериментально построенных диаграмм плавкости для количественной оценки при помощи уравнений типа (1) и (2) величины энергии, выделяющейся при образовании твердого раствора того или иного состава.

При переходе от систем, характеризуемых диаграммами плавкости с непрерывным рядом твердых растворов, к более сложным системам, уравнения (1) и (2) оказываются неприменимыми для вычислений, так как система уже не будет удовлетворять граничным условиям, использованным при выводе этих уравнений.

Для того чтобы перейти от теплот смешения к изменению свободной энергии, необходимо знать изменение энтропии при смешении $\Delta\Phi = \Delta U - T\Delta S$. Для случая образования непрерывного ряда твердых растворов интегральное значение энтропии может быть подсчитано, исходя из вероятности распределения N атомов между N_a и N_b местами. Для одного моля

сплава имеем $\Delta S = -R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$, где x — концентрация компонента A, выраженная в молярных долях. Таким образом изменение свободной энергии выразится

$$\Delta\Phi = U - RT\,[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \qquad (3)$$

Данное уравнение применимо только для неупорядоченных твердых растворов AB. Для систем, характеризуемых диаграммами более сложного типа, эти вычисления не могут быть применимы.

В большинстве случаев для конденсированных металлических систем значения интегральных изменений энтропии при невысоких температурах сравнительно малы и в том случае, когда значения теплот смешения достаточно велики (десятки больших калорий), членом $T\Delta S$ можно пренебречь. При значениях теплот смешения, соответствующих нескольким большим калориям, член $T\Delta S$ может явиться уже существенной величиной, и пренебрежение им может привести к значительным ошибкам.

Так, например, в системе Au—Cd интегральная теплота смешения составляет около 0,7 ккал на г-атом сплава, а соответствующее изменение интегральной свободной энергии системы оказывается около 5 ккал/г-атом. Вопрос об изменении энтропии при образовании сплава довольно подробно освещен в статье Кубашевского и Шнейдера [20]. Соответствующие указания о методах расчета величин парциальной молярной энтропии имеются в работе Олендера [21]. Необходимость знания изменений парциальной молярной энтропии компонентов при смешении может быть устранена при использовании теоремы Нернста

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены способы расчета сдвига потенциала разряда металлических ионов, возникающего в результате взаимодействия компонентов при образовании сплава. Величина может быть рассчитана как непосредственно из термохимических данных, так и из данных для изменения свободной энергии, полученных путем измерения изменений упругости пара в системе, или из данных электродвижущей силы соответственно построенной цепи. Необходимые при расчете значения величин энергии смешения компонентов, наряду с использованием обычных термохимических методов, могут быть найдены из данных экспериментально построенных диаграмм равновесия путем, обратным тому, который был предложен в литературе для теоретического построения диаграмм из термохимических данных.

2. Рассмотрены практически удобные пути перехода от интегральных величин энергий смешения к дифференциальным, необходимым для расчета процессов при электроосаждении сплава на катоде.

3. Рассмотрен вопрос о неизбежных в такого рода расчетах допущениях, обусловленных недостаточностью сведений об изменении энтропии при фазовых переходах, связанной с трудно поддающимися контролю искажениями решетки.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Faust, Trans. Electrochem. Soc., 78, 383, 1940.
2. Ю. М. Полукаров, Автореферат диссертации, ИФХ АН СССР, М., 1953.
3. L. Intema, M. Ksycki, Journ. Electrochem. Soc., 96, 48, 1949.
4. F. Foerster, Electrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig, 1931, стр. 368.
5. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, серия химическая, 893, 1938.
6. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951, стр. 634.
7. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, Москва, 1951, стр. 374.

8. J. Hildebrand, Trans. Electrochem. Soc., **22**, 319, 1912.
9. R. Hargreaves, Journ. Inst. Metals., **64**, 115, 1931.
10. E. Burmeister, K. Jellinek, Zs. phys. Chem. A, **165**, 121, 1933; K. Jellinek, G. Rosner, Zs. phys. Chem., **152**, 67, 1931.
11. A. Oländer, Zs. phys. Chem., A **163**, 707, 1933; A. **168**,, 274, 1934; A, **169**, 260, 1934; A **171**, 425, 1935; A, **173**, 284, 1935; Zs. Metallkunde, 29, 361, 1937.
12. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
13. K. Fredenhagen, Zs. Elektrochem., **48**, 136, 1942.
14. C. Waaner, Termodynamik metallischer Mehrstoffsysteme, Leipzig, 1940.
15. W. Biltz, Zs. anorg. all. Chem., **37**, 134, 1924; Zs. Angew. Chem., 48, 729, 1935; Zs. Metallkunde, **29**, 78, 1937.
16. В. И. Данилов, Д. С. Каменецкая, Журн. физ. химии, **22**, 69, 1948.
17. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, **13**, 411, 1943; Журн. физ. химии **23**, 625, 1949.
18. И. Л. Аптекарь, Б. Н. Финкельштейн, ЖЭТФ, **21**, 900, 1951.
19. Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, ДАН, **75**, 387, 535, 1950.
20. O. Kubaschewski, A. Schneider, Zs. Elektrochem., **49**, 261, 1943.
21. A. Oländer, Zs. Metallkunde, **29**, 363, 1937.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА НА СЕРЕБРЕ

Т. И. Андрианова и О. М. Тодес

Реакция каталитического окисления этилена представляет собой сложную цепь последовательных и параллельных реакций [1—5]. В определенных условиях на серебряных катализаторах идет мягкое окисление и получаются значительные количества окиси этилена по брутто-реакции

$$C_2H_4 + 0{,}5\,O_2 \rightarrow C_2H_4O. \qquad (1)$$

На окисных катализаторах в газообразных продуктах реакции окиси этилена не обнаруживается, и происходит глубокое окисление по брутто-реакции

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O. \qquad (2)$$

Окись этилена, в свою очередь, способна каталитически окисляться по брутто-реакции

$$C_2H_4O + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O. \qquad (3)$$

Реакции (1) — (3) экзотермичны и, как всякие экзотермические реакции в струе, при достаточной скорости могут переходить из режима тихого окисления в режим гетерогенного горения [6].

Наконец, эти реакции проводятся при прохождении потока газа через катализатор. Исходные вещества должны диффундировать к поверхности катализатора из потока. При этом кинетика отдельных процессов может лимитироваться диффузионными стадиями, скорость которых, в свою очередь, может зависеть от гидродинамики потока и от линейной скорости газа.

В связи с этим представляло интерес хотя бы на некоторых катализаторах, в определенном интервале температур и линейных скоростей потока, детальнее разобрать роль отдельных стадий в суммарной скорости процесса. В настоящей работе приводятся и анализируются, с этой точки зрения, полученные нами экспериментальные данные по кинетике каталитического окисления этилена и окиси этилена на серебряных контактах, в основном в области температур 250—300° С.

Исследование кинетики реакции окисления этилена и окиси этилена воздухом и азотно-кислородными смесями проводилось в динамической установке при атмосферном давлении. Реактор представлял собой U-образную латунную трубку диаметром 12 мм и длиной 80 см, заполненную серебряным катализатором и погруженную в сосуд с расплавленной селитрой, помещенный в электрическую печь. Применение жидкой селитры способствовало хорошему отводу тепла и соблюдению изотермических условий опыта.

Анализ исходной смеси и продуктов реакции производился на аппарате типа Орса с ртутным затвором. Окись этилена определялась поглощением ее 85% серной кислотой, в которой этилен не поглощается; двуокись углерода — едким кали; кислород — пирогаллолом. Остаточный этилен в отдельной пробе определялся поглощением его бромной водой [3, 7].

Подача газа изменялась от 0,5 до 30 л/час. Это соотвествует интервалу изменения критерия Рейнольдса, рассчитанного на диаметр зерна катализатора, от 0,5 до 20. В этом интервале значений Re можно ожидать [8, 9] изменения константы скорости диффузии из потока к зерну β со скоростью потока u от полной независимости до пропорциональности $u^{0,6}$.

Исследование проводилось на двух образцах серебряных катализаторов (№ 1 и № 2), приготовленных различными методами. Серебро наносилось на пористый носитель с диаметром частиц 2—4 мм. На этих катализаторах этилен окисляется до окиси этилена, двуокиси углерода и воды. Никаких других промежуточных продуктов не обнаружено. Окись этилена окислялась нацело до CO_2 и H_2O. Термический распад самой окиси этилена в исследованном интервале температур не имел места.

Катализатор № 1 оказался более устойчивым и бо́льшая часть наших экспериментальных данных получена на нем в области температур 252—297° С. На катализаторе № 2 проведены отдельные серии опытов в более широком интервале температур 200—318° С.

Условное время контакта τ рассчитывалось (без поправки на живое сечение реактора) по формуле

$$\tau = \frac{V}{u}, \tag{4}$$

где V — объем катализатора (см³); а u — объемная скорость газа (см³/мин).

В первых сериях опытов, во избежание тепловых осложнений, применялись бедные окисью этилена смеси с воздухом (1—2%), так как реакция сильно экзотермична (тепловой эффект 288 ккал/моль).

На рис. 1 показан типичный ход кинетических кривых, снятых при одной из температур (272°С) для смесей 1 и 2% окиси этилена с воздухом. На оси ординат отложено содержание окиси этилена и кислорода в процентах от их исходных концентраций (c/c_0) и CO_2 в процентах от того количества, которое может образоваться при полном сжигании окиси этилена.

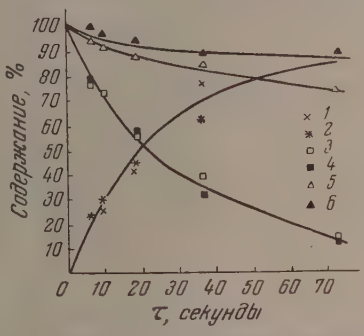


Рис. 1. Кинетические кривые окисления окиси этилена при 272° С. *1, 2* — CO_2; *3, 4* — C_2H_4O; *5, 6* — O_2; *1, 3, 5* — смесь 1% C_2H_4O + воздух; *2, 4, 6* — смесь 2% C_2H_4O + воздух

Как видно из рисунка, кривые расхода окиси этилена, измеренные в относительных единицах, при различных начальных концентрациях практически совпадают друг с другом. Отсюда следует, что это — реакция первого порядка относительно C_2H_4O. Рассчитанная по уравнению первого порядка

$$\frac{dc_{C_2H_4O}}{d\tau} = -k_1 c_{C_2H_4O} \tag{5}$$

константа скорости реакции k_1, при увеличении начальной концентрации C_2H_4O до 9% и при варьировании начальной концентрации кислорода, оказалась непостоянной и прямо пропорциональной концентрации кислорода c_{O_2}. Таким образом оказалось, что реакция идет по первому порядку и относительно окиси этилена, и относительно кислорода.

Обозначим через y_0 — начальную концентрацию окиси этилена, через z_0 — начальную концентрацию кислорода и через ξ — текущую концентрацию двуокиси углерода, поделенную на два. Тогда из стехиометрического уравнения (3) следует, что

$$c_{C_2H_4O} = y_0 - \xi; \quad c_{O_2} = z_0 - 2{,}5\xi; \quad c_{CO_2} = 2\xi, \tag{6}$$

и полное кинетическое уравнение сжигания окиси этилена примет вид

$$-\frac{dc_{C_2H_4O}}{d\tau} = -2{,}5\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = \frac{1}{2}\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = k_2 c_{C_2H_4O} c_{O_2} \tag{7}$$

или

$$\frac{d\xi}{d\tau} = k_2 (y_0 - \xi)(z_0 - 2{,}5\xi). \tag{8}$$

Интегрируя уравнение (7), получаем

$$k_2 = \frac{1}{\tau}\frac{2{,}3}{2{,}5y_0 - z_0}\lg\frac{z_0(y_0-\xi)}{y_0(z_0-2{,}5\xi)}. \qquad (9)$$

В табл. 1 приведены первичные данные некоторых опытов и рассчитанные из них по уравнению (9) константы скорости окисления окиси этилена k_2.

Таблица 1

Температура °C	Скорость струи л/час	Время контакта сек.	Состав исходн. газа в %		Состав конечн. газа в %			$k_2 \cdot 10^3$ $\frac{1}{\text{сек. \%}}$
			C_2H_4O	O_2	C_2H_4O	CO_2	O_2	
261	5	36	4,81	20,00	4,00	0,76	18,86	0,88
261	5	36	2,24	20,50	1,27	1,09	18,87	0,82
261	5	36	0,85	20,80	0,45	0,72	19,72	0,87
					Среднее			0,86
273	5	36	8,98	19,10	6,87	5,82	10,38	1,15
273	5	36	8,88	19,10	6,04	5,68	10,58	1,13
273	5	36	4,29	20,10	2,44	3,70	14,55	0,89
273	5	36	4,25	20,10	2,24	4,01	14,10	1,04
273	5	36	1,76	20,60	0,53	2,42	16,97	1,78
273	5	36	0,95	20,80	0 25	1,40	18,80	1,88
					Среднее			1,31
298	5	36	8,12	19,30	3,88	7,31	8,30	1,60
298	5	36	4,60	20,00	0,45	7,41	8,90	5,20
298	5	36	2,51	20,40	0,32	4,41	13,80	3,43
298	5	36	0,27	20,90	0,02	0,59	20,00	3,53
					Среднее			3,43

Добавка в исходную смесь CO_2 (продукта реакции) не меняет заметным образом кинетики реакции и величину k_2.

В табл. 2 приводятся средние значения константы для различных температур по данным всех опытов (при τ от 6 до 144 сек.).

Таблица 2

Температура °C	252	261	272	273	287	287	298
$k_2 \cdot 10^3$ по формуле (9)	0,63	0,86	1,75	1,31	2,18	3,09	3,43
$k_2 \cdot 10^3$ по формуле (13)	0,59	—	1,07	—	1,47	2,10	—

По данным второй строки этой таблицы был построен график зависимости $\lg k_2$ от $1/T$ и по методу наименьших квадратов проведена прямая, из которой было найдено, что

$$k_2 = 4 \cdot 10^5 e^{-21000/RT}\frac{1}{\text{сек. \%}}. \qquad (10)$$

На рис. 2 приведено несколько типичных кинетических кривых окисления этилена воздухом при 255°C. Из этого рисунка видно, что по мере израсходования этилена концентрация окиси этилена возрастает, а затем падает. Это указывает на интенсивное протекание реакций (1) и (3) и на-

то, что основная часть CO_2 получается за счет реакции (3), а не реакции (2). Сопоставление кинетических кривых расхода этилена и окиси этилена при 272°С при одинаковой начальной концентрации в 2% (рис. 3) показывает, что скорости этих реакций резко различны. Быстрота окисления этилена по сравнению с окислением C_2H_4O делает очень вероятным высказанное выше предположение о происхождении CO_2.

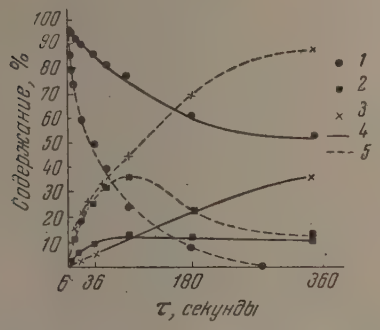


Рис.2. Влияние времени контакта на окисление этилена при 255° С. *1* — C_2H_4; *2* — C_2H_4O; *3* — CO_2; *4* — смесь 8% C_2H_4 + воздух; *5* — смесь 2% C_2H_4 + воздух

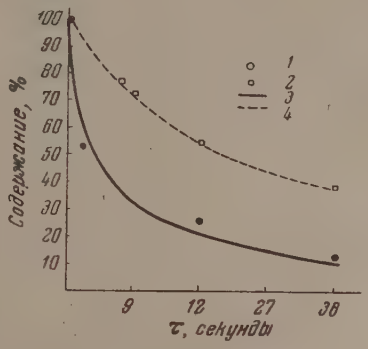


Рис. 3. Кинетические кривые расхода этилена и окиси этилена при 272° С. *1* — C_2H_4; *2* — C_2H_4O; *3* — смесь 2% C_2H_4 + воздух; *4* — смесь 2% C_2H_4O + воздух

Для количественной проверки этого предположения мы провели следующий расчет. Считая, что вся двуокись углерода образуется из окиси этилена и реакция (2) не идет вовсе, можно, согласно (7), определить скорость образования CO_2:

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = 2k_2 c_{C_2H_4O} c_{O_2}, \tag{11}$$

Интегрируя это уравнение от момента τ_1 до момента τ_2, получаем

$$\Delta c_{CO_2} = (c_{CO_2})_{\tau_2} - (c_{CO_2})_{\tau_1} = 2k_2 \int_{\tau_1}^{\tau_2} c_{C_2H_4O} c_{O_2} d\tau. \tag{12}$$

По экспериментальным замерам концентраций $c_{C_2H_4O}$ и c_{O_2} при различных временах контакта можно построить график зависимости произведения $c_{C_2H_4O} c_{O_2}$ от τ и графическим же путем вычислить интеграл в (12). Измеряя одновременно приращение концентрации CO_2 Δc_{CO_2} за то же время, можно из опытных данных рассчитать значения кинетической константы

$$k_2 = \frac{\Delta c_{CO_2}}{2\int_{\tau_1}^{\tau_2} c_{C_2H_4O} c_{O_2} d\tau}. \tag{13}$$

Средние значения k_2, определенные по уравнению (13) при разных температурах, приведены в табл. 2.

Малые концентрации исходных и конечных продуктов требуют высокой точности измерений объемов (до 0,01%) и введения поправок на колебания температуры окружающей среды. Благодаря этому разброс отдельных расчетных значений k_2, так же как и при прямом окислении C_2H_4O (табл. 1), достигает ±30 — ±40%. Произведенное в табл. 2 сопоставление значений k_2, рассчитанных по формулам (9) и (13), показывает, что при данной точности измерений окись этилена, образующаяся при окислении этилена, дает двуокиси углерода даже несколько меньше, чем при окислении C_2H_4O, непосредственно подаваемой в нашу установку.

Добавка CO_2 в исходную смесь C_2H_4 с воздухом не оказывает тормо зящего действия на скорость реакции. Добавка в исходную смесь неболь шого количества водяных паров (такого порядка, как образуется пр реакции) также не оказывает существенного влияния на кинетику. Длитель ная же обработка катализатора газами, содержащими большое количеств водяных паров, приводит к его отравлению, и для восстановления актив ности катализатор приходится длительно прогревать при 400°С.

Возвращаясь к рис. 2, следует отметить весьма своеобразный ход ки нетических кривых расхода этилена при различных его начальных кон центрациях. При содержании 2% C_2H_4 в смеси весь этилен практически нацело расходуется при времени кон такта порядка 250 сек. При значительно большем содержании 8% C_2H_4 за то же время контакта этилен окисляется лишь наполовину. Создается впечатление, что чем больше концентрация этилена, тем медленнее он окисляется.

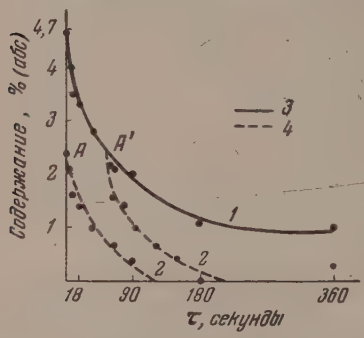


Рис. 4. Кривые расхода этилена при 287° С. *3* — смесь 4,7% C_2H_4 + воздух; *4* — смесь 2,4% C_2H_4 + воздух

Еще разительнее этот эффект выглядит при рассмотрении кинетических кривых расхода этилена, нанесенных не в относительных, а в абсолютных концентрациях. На рис. 4 кривая *1* соответствует начальной концентрации 4,7%, а кривая *2* — начальной концентрации 2,4%. Если перенести кривую *2* параллельно самой себе так, чтобы ее начальная точка *A* совпала с соответствующей точкой *A'* кривой *1*, то мы увидим, что скорость реакции в точке *A'* во много раз меньше, чем в точке *A* с одинаковой концентрацией C_2H_4. Это тем более странно, что кривая *2* была снята при смешении этилена с воздухом, наполовину разбавленным азотом, и в точке *A* содержание кислорода составляло 10%. Кривая же *1* снималась при смешении этилена с воздухом, и в точке *A'* содержание O_2 составляло 14,8%, т. е. в $1^1/_2$ раза больше, чем в точке *A*.

Поскольку, как указывалось выше, прямые опыты показали отсутствие отравления продуктами реакции, то объяснение полученного результата следовало искать во влиянии диффузионных факторов. Дело в том, что все точки кривых *1* и *2* сняты при одной и той же длине слоя катализатора. Различные времена контакта τ достигались изменением скорости газового потока. Поэтому в точке *A'* при одинаковой концентрации этилена и большей концентрации кислорода, чем в точке *A*, линейная скорость газового потока в соответствии с (4) была во много раз ниже.

Как мы видели выше, окисление C_2H_4O идет медленно по простому кинетическому уравнению (8) и не осложнено диффузионными факторами. В противоположность этому этилен окисляется настолько быстро, что скорость процесса начинает лимитироваться скоростью диффузии реагирующих компонент из газового потока к поверхности катализатора.

Сильная зависимость скорости расходования этилена от скорости газового потока подтверждена нами путем прямых опытов при изменении длины слоя катализатора. Так, например, смеси одинакового состава на слое в 50 см³ катализатора при температуре 265°С и времени контакта в 9 сек. реагировали примерно в 1,5 раза быстрее, чем те же смеси на слое в 17 см³ катализатора при более высокой температуре 277°С и большем времени контакта в 12 сек. Дело в том, что в первом случае на длинном слое для достижения указанного времени контакта приходилось давать расход газа 20 л/час, а во втором случае на коротком слое скорость дутья была в четыре раза меньше.

Для установления зависимости скорости реакции (1) от состава смеси, температуры и скорости потока мы провели ряд серий опытов, в которых концентрация C_2H_4 варьировала от 1 до 10%, концентрация O_2 — от 4 до 31%, температура — от 255 до 314°C и скорость газа — от 5 до 40 л/час. Измерялась начальная скорость расхода этилена

$$w = -\left(\frac{dc_{C_2H_4}}{d\tau}\right)_{\tau \to 0}. \tag{14}$$

Длина слоя в каждом опыте подбиралась такой, что за время контакта расходовалось не больше 10% от исходного этилена. Поскольку образовавшаяся за это время окись этилена не успевала заметно окисляться, то концентрация кислорода в опыте также менялась относительно очень мало по сравнению с начальной, и скорость реакции w можно было считать практически постоянной.

При изменении в отдельности $c_{C_2H_4}$ и c_{O_2} было установлено, что w очень слабо зависит от концентрации этилена и практически прямо пропорциональна концентрации кислорода в смеси. Поэтому общую зависимость для w мы искали в виде

$$w = k'u^n c_{O_2} = k_0 e^{-E/RT} u^n c_{O_2}, \tag{15}$$

где $k_0 E$ и n — неизвестные константы. Для определения этих констант нами были обработаны результаты 100 специально поставленных опытов, и по методу наименьших квадратов найдено, что

$$n = \frac{1}{2}; \qquad E = 13\,000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} \quad \text{и} \quad k_0 = 100 \frac{1}{\text{сек.} \sqrt{\text{л/час}}}, \tag{16}$$

поскольку скорость w измерялась в %/сек., а расход газа u в л/час.

Таким образом окончательно в наших условиях мы имеем

$$-\frac{dc_{C_2H_4}}{d\tau} = 100 \sqrt{u}\, e^{-(13000/RT)} c_{O_2}. \tag{17}$$

Тогда в соответствии с (1) скорость израсходования кислорода на окисление этилена (за вычетом расхода O_2 на окисление C_2H_4O) выразится уравнением

$$-\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = 50 \sqrt{u}\, e^{-(13000/RT)} c_{O_2}. \tag{18}$$

Если предположить, исходя из вида уравнения (18), что реакция (1) лимитируется диффузией кислорода из потока к активным центрам катализатора, покрытым этиленом, то константа скорости диффузии будет равна

$$\beta = 50 \sqrt{u}\, e^{-(13000/RT)}. \tag{19}$$

При u, варьирующей от 5 до 40 л/час, и T от 528 до 587°K, абсолютная величина β лежит в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$ При динамике сорбции на активированном угле примерно при тех же размерах зерен и скоростях газового потока в соответствии с теорией величина β имеет значения порядка 10 сек.$^{-1}$ [8, 9]. Исключительно низкие значения β, полученные в наших опытах, возможно, указывают на относительно малую долю поверхности, занимаемую активными центрами для реакции (1) на катализаторе. Дополнительным доводом в пользу этого предположения является то, что при длительной работе катализатора его абсолютная активность падает, и величина константы k' уменьшается, но диффузионный характер кинетики реакции (1) (зависимость w от u) сохраняется. С другой стороны, сравнительно большая энергия активации для величины $\beta = 13\,000$ кал/моль, повидимому, указывает на то, что реакция (1) протекает не в чисто диффузионной области, а в промежуточной, где скорость диффузии и скорость самого химического процесса становятся сравнимыми.

Примерно тот же характер имеют кинетические кривые на катализаторе № 2.

Конкуренция за активную поверхность и кислород и возможное снижение концентрации O_2 у поверхности при диффузии, повидимому, являются причиной того, что скорость окисления C_2H_4O в присутствии C_2H_4 и при одновременном протекании реакций (3) и (1) несколько снижается, и константа k_2, рассчитанная по уравнению (13), оказывается меньшей, чем по уравнению (9) (см. табл. 2).

При совместном протекании реакций (1) и (3), благодаря конкуренции за кислород, различным скоростям и кинетическим законам обоих процессов, выход окиси этилена должен очень своеобразно зависеть от начальных концентраций, времени контакта (длины слоя) и скорости потока. Приведем математический анализ этого вопроса.

Обозначим через $x = c_{C_2H_4}$ — объемный процент этилена, $y = c_{C_2H_4O}$ — объемный процент окиси этилена и через $z = c_{O_2}$ — объемный процент кислорода в смеси к данному моменту τ. Тогда, на основании полученного выше, кинетические уравнения примут вид

$$\frac{dx}{d\tau} = -k'\sqrt{u}z, \tag{20}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k'\sqrt{u}z - k_2yz \tag{21}$$

и

$$\frac{dz}{d\tau} = -0{,}5k'\sqrt{u}z - 2{,}5k_2yz, \tag{22}$$

с начальными условиями

$$\text{при} \quad \tau = 0: \quad x = x_0, \quad y = 0, \quad z = z_0. \tag{23}$$

Уравнения (20) — (23) могут быть проинтегрированы в квадратурах до конца [3]. В большей части наших опытов, при окислении этилена воздухом имелся избыток кислорода над стехиометрией, и в течение всего процесса концентрация его относительно мало меняется. Для этого случая можно положить

$$z \approx z_0 = \text{const}, \tag{24}$$

что дает после подстановки в уравнения (20) — (21)

$$x = x_0 - k'\sqrt{u}z_0\tau, \tag{25}$$

т. е. концентрация этилена линейно падает со временем и при времени контакта

$$\tau_m = \frac{x_0}{k'\sqrt{u}z_0} \tag{26}$$

этилен расходуется полностью.

Из (21) после подстановки (24) находим закон возрастания окиси этилена со временем

$$y = \frac{k'\sqrt{u}}{k_2}\left(1 - e^{-k_2z_0\tau}\right). \tag{27}$$

К моменту τ_m выход окиси этилена достигает максимума

$$y_{\text{мак}} = \frac{k'\sqrt{u}}{k_2}\left(1 - e^{-k_2x_0/k'\sqrt{u}}\right). \tag{28}$$

С этого момента окись этилена только расходуется по уравнению

$$\frac{dy}{d\tau} = -k_2z_0y$$

и

$$y = y_{\text{макс}}\, e^{-k_2 z_0(\tau-\tau_m)}\,. \tag{29}$$

Полная зависимость y от τ согласно уравнениям (27) и (29) изображена на рис. 5.

Из (26) и (28) следует, что увеличение концентрации кислорода z_0 в исходной смеси сокращает время достижения максимума, но не меняет максимального выхода окиси этилена. Увеличение концентрации этилена x_0 в исходной смеси затягивает время достижения максимума и увеличивает выход окиси этилена. Однако

$$x_0 \gg \frac{k'\sqrt{u}}{k_2} = y_0 \cdots y_{\text{макс}} \to \frac{k'\sqrt{u}}{k_2} = y_0, \tag{30}$$

т. е. при больших начальных концентрациях C_2H_4 максимальный выход

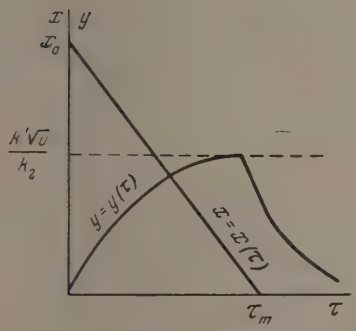


Рис. 5. Теоретическая зависимость относительных концентраций этилена x и окиси этилена y от времени контакта τ

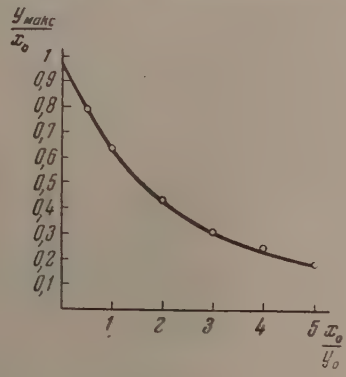


Рис. 6. Теоретическая зависимость максимального выхода окиси этилена от начальной концентрации этилена

окиси этилена стремится к предельной величине y_0, зависящей только от скорости потока газа

При $t = 255°$ C и $u = 25$ л/час: $k_2 = 4\cdot 10^5 e^{-21000/2\cdot 528} \approx 10^{-3}\,\dfrac{1}{\text{сек. }\%}$,

$$k'\sqrt{u} = 100\sqrt{25}e^{-13000/2\cdot 528} \approx 2\cdot 10^{-3}\,\frac{1}{\text{сек}} \text{ и } y_0 = 2\%.$$

При $t = 300°$ C и той же скорости $u = 25$ л/час:

$$k_2 = 4\cdot 10^5 e^{-21000/2\cdot 573} \approx 4\cdot 10^{-3}\,\frac{1}{\text{сек. }\%};$$

$$k'\sqrt{u} = 100\sqrt{25}e^{-13000/2\cdot 573} \approx 5\cdot 10^{-3}\,\frac{1}{\text{сек}} \text{ и } y_0 = 1{,}25\%.$$

При $x_0 < y_0$ максимум для окиси этилена четко выражен. В противоположность этому при $x_0 \gg y_0$ максимум для окиси этилена более растянут. Максимальный относительный выход окиси этилена согласно (28)

$$\frac{y_{\text{макс}}}{x_0} = \frac{k'\sqrt{u}}{k_2 x_0}\left(1 - e^{-k_2 x_0/k'\sqrt{u}}\right) = \frac{1 - e^{-x_0/y_0}}{x_0/y_0}\,. \tag{31}$$

График этой зависимости изображен на рис. 6.

Измеряя объем катализатора V в см^3, а объемную скорость u в л/час,

следует несколько уточнить формулу (4), а именно

$$\tau_{сек} = \frac{V_{см^3}}{u_{л/час}\,\frac{1000}{3600}} = 3{,}6\,\frac{V_{см^3}}{u_{л/час}}. \qquad (32)$$

Время контакта τ_m, при котором выход окиси этилена максимален, соответствует некоторому определенному расходу u_m. Из (26) и (32) следует, что

$$\frac{x_0}{k'\sqrt{u_m}\,z_0} = 3{,}6\,\frac{V}{u_m}$$

или

$$u_m = \left(\frac{3{,}6Vk'z_0}{x_0}\right)^2, \qquad (33)$$

$$\tau_m = \frac{1}{3{,}6V}\left(\frac{x_0}{k'z_0}\right)^2. \qquad (34)$$

Выражения (33) и (34) непосредственно связывают расход u_m и время τ_m достижения максимального выхода окиси этилена с объемом слоя катализатора и составом исходного газа. Из (33) и (30) можно найти предельный выход окиси этилена на том же слое

$$y_0 = \frac{3{,}6k'^2z_0}{k_2x_0}V. \qquad (35)$$

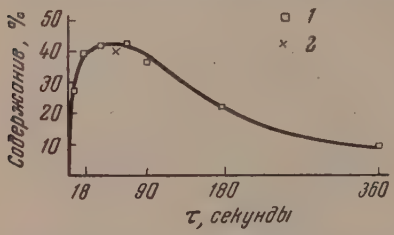


Рис. 7. Положение и величина максимума концентрации окиси этилена при 272° С; смесь 2,3% C_2H_4 + воздух; *1* — экспериментальные точки; *2* — по расчетным точкам

Все выведенные закономерности и соотношения (25) — (35) качественно довольно хорошо совпадают с нашими опытами.

Для примера в табл. 3 приведено сопоставление рассчитанных параметров с наблюденными для пяти серий опытов. На рис. 7 показана экспериментальная кривая изменения концентрации окиси этилена со временем контакта при окислении этилена для одной определенной температуры, и особой точкой отмечено положение и величина максимума C_2H_4O, найденные по расчетным формулам.

Таблица 3

Условия опыта в серии	$\frac{y_{макс}}{x_0}$ в %		τ_m в секундах		u_m в л/час	
	расчетное	опытное	расчетное	опытное	расчетное	опытное
2,3% C_2H_4+воздух; t=255°С	47,1	34	139	60—180	1,3	1—3
2,3% C_2H_4+воздух; t=272°С	41,9	43	60	36—90	3	2—5
2,2% C_2H_4+воздух; t=287°С	55,2	42	39	18—60	5,8	3—10
4,8% C_2H_4+воздух; t=287°С	30	36	78	36—90	2,4	2—5
2,2% C_2H_4+воздух; t=297°С	61,1	48	25	9—36	10,5	5—20

Для дополнительной проверки установленных закономерностей интересно было очень сильно увеличить диапазон скоростей газа. Для этой цели был смонтирован очень длинный реактор (длиной 3 м при диаметре 10 мм), что позволило увеличивать скорость потока газа до 340 л/час при сохранении необходимого времени контакта. В соответствии с найденными

закономерностями при увеличении скорости потока газа должен увеличиваться выход окиси этилена и уменьшаться время контакта, соответствующее максимуму концентрации C_2H_4O. Полученные при столь больших скоростях потока результаты оправдали наши ожидания. Точного количественного совпадения с выведенными формулами, однако, не получилось, поскольку при возрастании в этих опытах критерия Re примерно до 200, степень турбулизации газового потока резко изменяется.

В заключение считаем своим долгом выразить признательность С. З. Рогинскому, П. В. Зимакову и В. Г. Немец за их неизменный интерес к нашей работе и ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика окисления этилена и окиси этилена воздухом и азотно-кислородными смесями на двух серебряных катализаторах.

2. Установлено, что на этих катализаторах в изученном интервале температур этилен окисляется в две последовательные стадии. Сначала этилен окисляется в окись этилена, а затем последняя далее окисляется в CO_2 и H_2O.

3. Окисление C_2H_4O протекает сравнительно медленно по уравнению реакции второго порядка

$$-\frac{dc_{C_2H_4O}}{d\tau} = 4\cdot 10^5 e^{-(21000/RT)} c_{C_2H_4O} c_{O_2}.$$

4. Окисление этилена в окись этилена идет сравнительно быстро и сопровождается диффузионными осложнениями. Эмпирическая зависимость скорости этой реакции имеет вид

$$\frac{dc_{C_2H_4}}{d\tau} = 100 e^{-(13000/RT)} \sqrt{u} c_{O_2}.$$

5. Проанализирована кинетика совместного протекания обеих последовательных реакций. Выведены закономерности, позволяющие установить время достижения и величину максимальной концентрации окиси этилена в наших условиях в зависимости от состава исходного газа, температуры и скорости газового потока. Полученные выводы вполне удовлетворительно подтвердились на опыте.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, М.—Л., 1946.
2. G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc, A188, 92, 1946; Trans. Farad. Soc., 42, 284, 1946.
3. Т. И. Андрианова, Диссертация, ИФХ АН СССР, М., 1948.
4. В. А. Покровский, Усп. химии, 21, 785, 1952.
5. С. З. Рогинский и Л. Я. Марголис, ДАН, 89, 515, 1953.
6. О. М. Тодес, Сб. «Катализ», Изд-во АН УССР, Киев, 1950, стр 129.
7. О. М. Тодес и Т. И. Андрианова, ДАН, 88, 515, 1953; Журн. физ. химии, 27, 1485, 1953.
8. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945; 20, 1113, 1946; 23, 192, 1949.
9. Я. М. Биксон, Диссертация, ИФХ АН СССР, М., 1950.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Г. М. Бартенев, С. А. Рейтлингер и Б. Е. Рубинштейн

Газопроницаемость высокомолекулярных соединений (полимеров) зависит от гибкости цепных молекул, величины и характера межмолекулярных связей, а также от плотности упаковки молекул полимера [1].

Зависимость имеет место и для температур стеклования полимеров, которые возрастают приблизительно пропорционально увеличению энергии межмолекулярных связей на единицу длины цепи, хотя простой зависимости между температурами стеклования и молекулярной структурой, повидимому, не существует [2, 3].

Газопроницаемость полимеров исследовалась, как правило, отдельно, вне связи с процессами стеклования. Связь эта, отмеченная в работах [2, 4—6], представляется несомненной, так как оба процесса — и газопроницаемость, и стеклование — связаны с молекулярной структурой полимера. В процессе диффузии происходит перемещение частиц газа в полимере, а в процессе теплового движения — самодиффузионное перемещение звеньев цепи полимера. В обоих случаях перемещение частиц связано с преодолением энергетических барьеров. Чем сильнее межмолекулярные связи, тем больше энергетический барьер и тем выше значение энергии активации. Следовательно, более сильным межмолекулярным связям в полимере должны соответствовать меньшие значения газопроницаемости и более высокие температуры стеклования.

Таблица 1

Газопроницаемость и температуры стеклования некоторых материалов

Наименование материалов	Водородопрон. в см³/см сек. атм. при 20°	T_g °K
Силикатные стекла	$10^{-10}-10^{-14}$	700—1000
Пластики	$(0{,}01-10)\cdot 10^{-8}$	260—400
Каучуки	$(10-40)\cdot 10^{-8}$	200—260
Жидкости	$(20-150)\cdot 10^{-8}$	100—200

Действительно, максимальными значениями газопроницаемости обладают высокоэластичные каучукоподобные полимеры, характеризующиеся высокой гибкостью цепей и низкой энергией межмолекулярных связей. Наоборот, полимеры с жесткой структурой, образованной ковалентными или водородными связями между цепями, характеризуются, как правило, малой газопроницаемостью [7] и высокими значениями температур стеклования (T_g). Данная закономерность может быть распространена кроме полимеров и на ряд других аморфных материалов с общим механизмом неспецифической активированной диффузии [8]. Общий характер этой закономерности виден из данных табл. 1, в которой приведены пределы значений водородопроницаемости и температур стеклования некоторых аморфных материалов [1, 2, 7, 8, 9].

Связь между газопроницаемостью и температурой стеклования может быть установлена в аналитической форме, исходя из следующих соображений. Температурная зависимость константы диффузии D и константы проницаемости P, как известно [1], подчиняется уравнениям:

$$D = D_0 e^{-U/RT}, \quad (1)$$

$$P = P_0 e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где U и E — соответственно, энергии активации диффузии и газопроницаемости.

В работе [5] было показано, что энергия активации диффузии для полимеров в высокоэластическом состоянии возрастает пропорционально температурам стеклования полимеров (T_g). Следовательно, $U = CT_g$, где C — постоянная величина, а U взято в пределах 25—50°С для исследованного ряда полимеров.

Уравнение (1) после логарифмирования и подстановки U примет вид

$$\ln \frac{D}{D_0} = -C\frac{T_g}{RT}. \quad (3)$$

Следует отметить, что уравнение (3) имеет приближенный характер, так как энергия активации не является постоянной величиной в широком интервале температур, но зависит от температуры [3, 5].

$$U = U_0 - aT, \quad (4)$$

где a — постоянная. Согласно [3] нулевой член энергии активации пропорционален температуре стеклования

$$U_0 = C_0 T_g. \quad (5)$$

Подставляя (4) и (5) в (3), получаем выражение с учетом температурной зависимости

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{a}{R} - C_0\frac{T_g}{RT}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что при $T = T_g$ отношение $\ln \frac{D}{D_0}$ будет постоянной величиной, а, применяя данное уравнение к различным полимерам при постоянной температуре (T = const), мы должны получить линейную зависимость $\ln \frac{D}{D_0}$ от T_g. Как видно из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, оба следствия из уравнения (6) подтверждаются фак-

Таблица 2

Температура стеклования полимеров и значения логарифмов относительных констант диффузии

Наименование полимера	T_g °К	Водород		Кислород		Азот	
		$\ln \frac{D_0}{D_{25}}$	$\ln \frac{D_0}{D_{ст}}$	$\ln \frac{D_0}{D_{25}}$	$\ln \frac{D_0}{D_{ст}}$	$\ln \frac{D_0}{D_{25}}$	$\ln \frac{D_0}{D_{ст}}$
Натуральный каучук	202	10,1	14,8	13,6	20,6	14,6	21,6
Полибутадиен	207	8,8	12,3	11,5	16,4	12,2	17,4
Буна S	215	10,9	11,9	12,0	16,5	13,2	18,2
Полихлоропрен	234	11,2	14,1	15,9	20,2	17,4	22,0
Хайкар OR-25	237	11,8	14,8	17,3	21,8	19,7	24,8
Метилкаучук	243	12,7	15,4	18,8	22,8	21,0	25,5
Хайкар OR-15	250	12,8	15,2	18,4	21,8	21,4	25,4
Сополимер изопрена с акрилнитрилом	268	12,5	13,8	20,4	22,6	24,4	27,0
		Среднее 14,0		Среднее 20,3		Среднее 22,7	

Примечание. Данные по газопроницаемости полимеров взяты из [5,10], по температурам стеклования из [2,11]. D_{25} — константа диффузии при 25°С, $D_{ст}$ — то же при температуре стеклования (экстраполяция), D_0 — предэкспоненциальный фактор уравнения (1).

тическим материалом. Исключением являются кристаллические полимеры и полиизобутилен, характеризующийся высокой степенью упаковки благодаря наличию гибких и симметрично построенных цепей.

По работам [5] и [12] между предэкспоненциальным фактором D_0 и энергией активации диффузии существует связь вида

$$\lg D_0 = -a + (bU/T), \tag{7}$$

где a и b — константы.

Решая совместно уравнения (6) и (7), получаем

$$\lg D = A + (BT_g/T); \tag{8}$$

Если учесть, что $P = D\sigma$, где σ — растворимость газа в полимере, и что значения σ близки в случае растворимости одного газа в различных по-

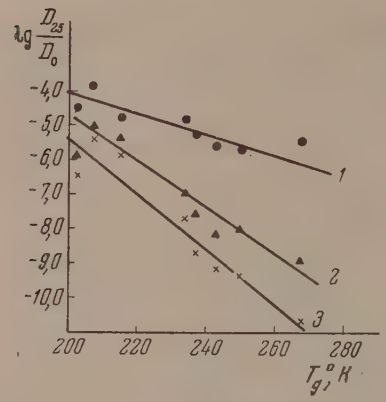


Рис. 1. Зависимость $\lg\frac{D_{25}}{D_0}$ от температуры стеклования полимеров: *1* — водород; *2* — кислород; *3* — азот

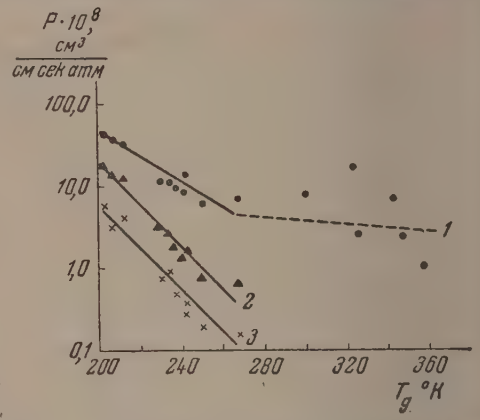


Рис. 2. Зависимость газопроницаемости при 25° С от температуры стеклования полимеров: *1* — водород; *2* — кислород; *3* — азот

лимерах, а также, что ΔH — теплота растворения газов в полимерах мала [10], можно аналогично (8), считать, что

$$\lg P \approx A_1 + (B_1 T_g/T). \tag{9}$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что при постоянной температуре $\lg D$ и $\lg P$ должны быть пропорциональны температуре стеклования полимера.

В табл. 3 и на рис. 2 приведены данные, показывающие, что в области высокоэластического состояния ($T > T_g$), действительно, имеет место линейная зависимость между $\lg P$ и T_g. Значительный разброс точек на рис. 1 и 2 объясняется не только приближенностью уравнения, но и тем, что данные взяты из различных источников и являются результатами исследования нестандартных материалов с различной степенью надежности.

По газопроницаемости полимеров в стеклоообразном состоянии в литературе имеется весьма мало надежных данных, и пока трудно судить о линейном характере зависимости в этой области. Возможно, что для стеклообразного состояния также применимо уравнение (9), но с другими значениями констант A_1 и B_1, чем для высокоэластического состояния полимеров.

Факторы, способствующие повышению температуры стеклования, одновременно влияют и на снижение газопроницаемости полимеров.

Таблица 3

Газопроницаемость и температуры стеклования некоторых полимеров

Наименование полимера	T_g °K	Газопроницаемость в $\frac{см^3}{см\ сек.\ атм} \cdot 10^8$ при 25°C			
		Водород	Гелий	Кислород	Азот
Натуральный каучук	202	37,4	23,7	17,7	6,12
Полибутадиен	207	32,9	—	14,5	4,9
Буна S	212	30,5	17,5	13,0	4,8
Пербунан 26	230	11	9	3	0,7
Неопрен G	234	10,3	—	3,0	0,89
Хайкар OR-25	237	8,9	7,5	1,78	0,46
Пербунан 35	241	8,0	7,5	1,2	0,25
Метилкаучук	243	13	11	1,6	0,36
Хайкар OR-15	250	5,42	5,20	0,73	0,18
Сополимер изопрена с акрилнитрилом	268	5,7	5,9	0,65	0,14
Нитроцеллюлоза	325	1,45	—	—	—
Ацетилцеллюлоза	342	2,5	—	—	—
Поливинилхлорид	348	2,4	—	—	—
Эбонит	358	0,93	—	—	—
Поливинилалкоголь	407	0,04	—	—	—

Примечание. Данные по газопроницаемости взяты из [1, 5, 10] по температурам стеклования из [2, 11, 13].

Так, увеличение молекулярного веса приводит к повышению температуры стеклования, но до известного предела, выше которого она остается практически постоянной [2]. Аналогичное наблюдение было сделано и по от-

Таблица 4

Зависимость температур стеклования и азотопроницаемости вулканизованного натурального каучука от количества связанной серы

% связанной серы	T_g °K*	Азотопроницаемость в $\frac{см^3}{см\ сек.\ атм} \cdot 10^8$ при 60° C**	$\ln \frac{D_0}{D_{ст}}$
1,7	198	29,26	20,0
2,9	203	21,28	20,8
7,15	228	8,89	21,8
11,3	253	4,26	22,1
21,9	323	0,17	—

* По данным [2].
** По данным [12].

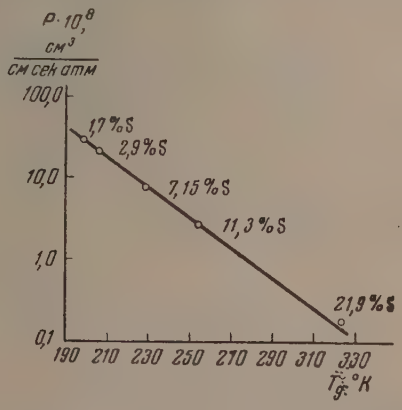


Рис. 3. Связь между азотопроницаемостью и температурами стеклования вулканизатов натурального каучука с различным содержанием связанной серы

ношению к газопроницаемости полимеров [7], которая не зависит от изменения молекулярного веса полимера в достаточно широких пределах.

Введение пластифицирующих добавок в полимеры, способствующее снижению температур стеклования, приводит одновременно к повышению газопроницаемости [14].

Наконец, в табл. 4 и на рис. 3 приведены данные, иллюстрирующие влияние трехмерного структурирования на температуры стеклования

азотопроницаемость вулканизованного натурального каучука. С увеличением количества связанной серы наблюдается уменьшение газопроницаемости, зависящее линейно от температур стеклования.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что газопроницаемость аморфных линейных полимеров в области высокоэластичного состояния тем меньше, чем выше температура стеклования полимера.

2. Показано, что отношение $\lg \frac{D_0}{D_{ст}}$ при температуре стеклования аморфных линейных полимеров является приблизительно постоянной величиной, зависящей лишь от природы газа.

3. Показано, что логарифмы констант газопроницаемости полимеров и констант диффузии газов в полимерах являются линейными функциями температуры стеклования полимеров.

4. Введение в полимер низкомолекулярных пластифицирующих веществ, понижающих температуру стеклования, повышает газопроницаемость полимера; наоборот, вулканизация способствует повышению температуры стеклования и понижению газопроницаемости полимера.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Москва

Поступила
18.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Усп. химии, **20**, 213, 1951.
2. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул, ИИЛ, Сб. 2, 9, 1948.
3. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Журн. физ. химии, **29**, 1486, 1955.
4. R. Boyer, R. Spencer, Journ. Appl. Phys., **22**, 723, 1951.
5. G. Amerongen, Journ. Pol. Sci., **5**, 307, 1950.
6. Г. М. Бартенев, Журн. хим. пром., **6**, 344, 1955.
7. С. А. Рейтлингер, Журн. общ. химии, **14**, 420, 1944.
8. Р. Баррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, 1948, стр. 420.
9. R. Beaman, Journ. Pol. Sci., **9**, 472, 1952.
10. G. Amerongen, Journ. Appl. Phys., **17**, 972, 1946.
11. А. И. Марей, Сб. «Химия и физ. химия высокомолекулярных соединений», Изд-во АН СССР, 1952, стр. 278.
12. R. Barrer, G. Skirrow, Journ. Pol. Sci., **3**, 549, 1948.
13. R. Boyer, R. Spencer, Journ. Appl. Phys., **16**, 594, 1945.
14. С. А. Рейтлингер, Л. А. Панюнина, Журн. прикл. химии, **12**, 886, 1939.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ БРОМА

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

Р. А. Калиненко и В. В. Воеводский

Несколько лет назад в лаборатории химической кинетики МГУ Г. Б. Сергеевым и В. Я. Штерном [1] было исследовано фотохимическое, сенсибилизированное бромом окисление пропана. Одним из наиболее интересных результатов, полученных этими авторами, было установление того факта, что в ряде случаев реакция окисления могла протекать на значительную глубину после выключения освещения, хотя сама по себе темновая реакция (без предварительного облучения) в этих условиях [t = 210°C, $p_{C_3H_8}$ = 200 мм рт. ст., p_{O_2} = 100 мм рт. ст., Br_2 = 0,1—2%] не идет. Указанное последействие наблюдалось в опытах Г. Б. Сергеева и В. Я. Штерна в течение 10—20 мин.

Задачей настоящей работы (выполненной в лаборатории химической кинетики МГУ в 1951—1952 гг.) было исследование природы этого процесса и, в частности, выявление влияния поверхности сосуда и ее обработки на кинетику реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось в вакуумной установке, как в статических условиях, так и в условиях струи.

Схема установки приводится на рис. 1.

При проведении опытов в статических условиях заранее составлялась смесь $C_3H_8+O_2$ в колбе *11*, а колба *6* наполнялась бромом из пальца *16* через трубку *5*. Реак-

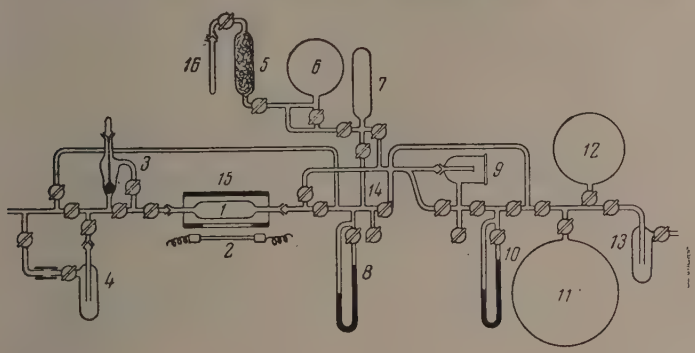


Рис. 1. Схема установки для исследования фотохимического, сенсибилизированного бромом окисления пропана

ционная смесь для каждого опыта составлялась в перепускном сосуде *7*. Бром набирался до нужного давления по мембранному манометру, смесь пропана и кислорода по ртутному манометру *8*. Смесь оставлялась для перемешивания на 15 мин. Изменение давления в ходе реакции регистрировалось мембранным манометром *9*. При проведении опытов в струевых условиях смесь из брома, пропана и кислорода составлялась сразу в колбе *12*. При проведении реакции в струе изменение давления в колбе *12* измерялось ртутным манометром *10*, давление в реакционном сосуде регулирова-

лось краном *14* и измерялось по ртутному манометру *8*. Скорость струи регулировалас вентилем *3*.

Отбор жидких продуктов проводился через ловушку *4*, отбор пропано-кислород ной смеси — через ловушку *13*.

Реакционный сосуд *1* из кварца, с объемом 148 см³ и внутренним диаметром 2,7 см помещался в электрическую печь *15* с кварцевым окном. Ртутная лампа *2* (ПРК-2 устанавливалась на расстоянии 5 см от окна. Во время работы через лампу пропускал ся ток в 3,4 А. Температура в печи измерялась термопарой (железо-нихром) и под держивалась с точностью до 1—2°. Коммуникации, ведущие от реакционного сосуд к мембранному манометру, в которых во время проведения реакции находилас реакционная смесь, обогревались до 70—75° во избежание конденсации жидки продуктов. Откачка установки производилась форвакуумным масляным и ртутно-диф фузионным насосами. Для получения воспроизводимых результатов после каждог опыта сосуд дважды продувался воздухом, а затем откачивался сначала масляным а затем ртутнодиффузионным насосом.

Пропан и кислород для составления пропано-кислородной смеси брались и заводских баллонов. Пропан для очистки от непредельных соединений и осушк медленно пропускался через ловушки с серной кислотой, бромной водой, щелочь и через хлоркальциевую трубку, после чего очищался в жидком азоте.

Кислород для осушки пропускался через хлоркальциевую трубку.

Пробы для анализа жидких продуктов отбирались путем выбрасывания реакци онной смеси в эвакуированную ловушку, охлаждаемую жидким азотом, в которук наливалось точно отмеренное количество воды. Затем вся смесь из реакционного сосуда медленно прокачивалась через ловушку.

При проведении опытов в условиях струи вся смесь, выходящая из реакционного сосуда, прокачивалась через ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

Анализ жидких продуктов проводился на содержание перекиси и ацетона. Содер жание перекиси определялось по количеству иода, выделившегося в течение 24 час из кислого раствора иодистого калия, прилитого к исследуемому раствору. Выде лившийся иод оттитровывался 0,01 *N* тиосульфатом. Кроме того, для определения перекисей был использован полярографический метод анализа. В этом случае опре деление перекисей проводилось в 0,1*N* растворе LiCl с предварительным продуванием через раствор водорода для удаления растворенного кислорода. Волна восстановления алкильных гидроперекисей начинается при потенциале 0,1 V, диперекисей 0,4 V и перекиси водорода 0,8 V [2].

Количество непрореагировавшего брома определялось немедленным титрованием 0,1 *N* тиосульфатом иода, выделившегося из смеси пробы с нейтральным раствором иодистого калия.

Прямое определение карбонильных соединений гидроксиламинным методом как это было показано Н. В. Фок [3], в присутствии перекиси дает завышенный резуль тат. Поэтому определение карбонильных соединений титрованием с гидроксил амином нами проводилось в пробах, где перекиси были разрушены кислым раствором иодистого калия и оттитрованы тиосульфатом. Нейтрализация кислого раствора производилась сначала сухой щелочью, а затем 0,1 *N* щелочью до появления щелочной реакции по бромфенолбляу. Для определения точности такого метода анализа была проведена следующая проверка (табл. 1).

Проба опыта была проанализирована по описанной методике на содержание пе рекиси, а затем после нейтрализации кислого раствора и прибавления гидроксилами на содержание ацетона (№ 1). Было определено также количество тиосульфата, идущег на титрование иода, выделившегося в кислой среде из иодистого калия в отсутстви пробы (№ 2). После нейтрализации этого раствора и прибавления гидроксиламина был

Таблица 1

№ опыта	Взято на титрование	Пошло на титрование $Na_2S_2O_3$ 0,01*N* в мл	Пошло на титрование NaOH 0,1*N* (после нейтрализации и прибавления гидроксиламина)
1	1,3 мл KJ + 2 мл H_2SO_4 + 1 мл пробы	2,470	0,29
2	1,3 мл KJ + 2 мл H_2SO_4	0,55	—
3	2 мл ацетона	—	0,29
4	1,3 мл KJ + 2 мл H_2SO_4 + 2 мл ацетона	0,54	0,32
5	1,3 мл KJ + 2 мл H_2SO_4 + 2 мл ацетона + 1 мл пробы	2,501	0,59

айдено, что в этих условиях свободная соляная кислота из солянокислого раствора идроксиламина не выделяется.

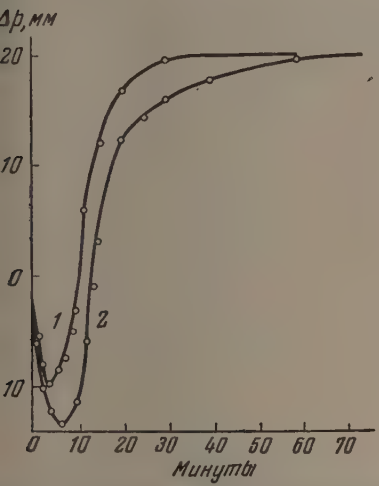
Затем был приготовлен слабый раствор ацетона и оттитрован обычным образом в рисутствии гидроксиламина (№ 3). Для того чтобы определить ошибку при титровании цетона, связанную с нейтрализацией кислого раствора, к кислому раствору иодистого алия был прибавлен титрованный раствор ацетона, смесь нейтрализована, и ацетон пределен титрованием щелочью в присутствии гидроксиламина (№ 4). И, наконец, для пределения того, не мешает ли присутствие ацетона в больших концентрациях определению перекисей, а также для проверки количественного определения ацетона был роведен следующий опыт. К пробе опыта (1 мл) было прибавлено 2 мл раствора цетона, и эта смесь описанным методом была проанализирована на содержание переиси и ацетона. Результаты всех этих определений приведены в табл. 1.

Данные, приведенные в таблице, указывают на то, что принятая методика количественного определения перекиси и ацетона при совместном присутствии дает удовлеворительный результат.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все опыты проводились при 210°C; $p_0 = 300$ мм рт. ст. смеси $2C_3H_8 + O_2$ присутствии 1,6% Br_2.

В результате большого числа опытов было установлено, что воспроизводимые результаты при фотохимическом окислении C_3H_8 в указанных условиях могут быть получены после обработки сосуда плавиковой кислотой. Зависимость Δp от температуры при наибольшей возможной интенсивности облучения приведена на рис. 2, *1*. Темновая реакция



ис. 2. Кинетические кривые окисления: *1* — сосуд обработан HF, — сосуд обработан последовательно H_2SO_4 и HF

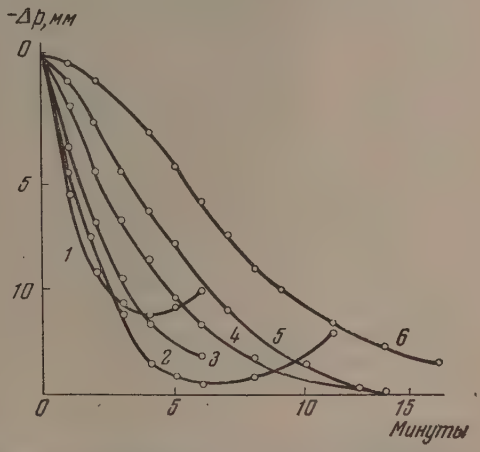


Рис. 3. Кинетические кривые окисления при различных интенсивностях освещения: *1* — $I = I_0$; *2* — $I_0 = 0{,}62\ I_0$; *3* — $I = 0{,}36\ I_0$; *4* — $I = 0{,}14\ I_0$; *5* — $I = 0{,}057\ I_0$; *6* — $I = 0{,}02\ I_0$

таком сосуде начинается лишь после двухчасового периода индукции сильно растянута во времени.

Как показали химические анализы, на ветви падения давления происходит образование жидких продуктов — гидроперекиси изопропила ацетона, а при повышении давления образуются в основном газовые продукты окисления.

Начальная скорость световой реакции в сосуде, обработанном HF, прямо пропорциональна $\sqrt{I}$ (при $I \geqslant 0{,}02\ I_0$), из чего следует, что в ин-

тервале $0{,}02 \leqslant I/I_0 \leqslant 1$ обрыв цепей имеет квадратичный характер и прот кает в объеме. Из кривых, описывающих зависимость $\Delta p = f(t)$ при ра личных I (рис. 3), видно, что при уменьшении I характер кривых сущес венно изменяется, и они приобретают вид, соответствующий автокат литической реакции.

Опыты с выключением облучения в различные моменты времен (рис. 4) полностью подтвердили результат, полученный Г. Б. Сергеевы [1]. Из рис. 4 следует, что скорость темновой реакции в сосуде, обрабо танном HF, очень мало зависит от того, на какой глубине реакции прои ведено выключение света, и что величины этой скорости в 5—8 раз меньш скорости световой реакции. Несколько иная картина получается пр последовательной обработке сосуда плавиковой и серной кислотами Хотя кинетика световой реакции (*2*, рис. 2) примерно аналогична той которая наблюдается в сосуде, обработанном только HF (*1*, рис. 2), од нако темновая реакция после выключения света протекает по совершенн другим законам (рис. 5). При выключении света при временах, бо́льши одной минуты, реакция тормозится всего лишь примерно в два раза, при выключении света в самом начале реакции (после 10—15 сек.) за перво начальным торможением процесса следует быстрое увеличение скорости Кроме того, при такой обработке темновая реакция без облучения нач нается не через два часа, а через 20—25 мин., и максимальная скорост ее соизмерима со скоростью световой реакции.

Эти данные указывают на то, что реакция светового последействи действительно существует и что характер ее существенным образом за висит от стенки реакционного сосуда. Для проверки этого последнег вывода были проведены опыты с внесением в сосуд кварцевых осколко в количествах, не затруднявших проникновения света в сосуд ($S/v \approx 3$ см$^{-1}$ При этом оказалось, что, хотя набивка не оказала почти никаког действия на начальную скорость, при введении ее глубина реакции протекающей с падением давления, уменьшилась почти в три раза (рис. 6 *1* и *2*). После выключения света реакция в сосуде с набивкой почти пол ностью прекращается (рис. 6, *3* и *4*). Таким образом предположение зависимости кинетики процесса от стенки подтвердилось.

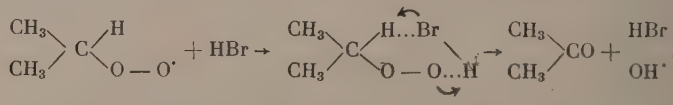
Анализ жидких продуктов реакции показал наличие больших коли честв гидроперекиси изопропила, в полном соответствии с результатам Г. Б. Сергеева и В. Я. Штерна. Кроме того, было установлено образовани примерно таких же количеств ацетона. При этом, как следует из рис. 7 гидроперекись и ацетон образуются не последовательно, а по параллели ным путям. Представляется наиболее вероятным, что с процессом образо вания перекиси из перекисного радикала

$$C_3H_7OO^{\cdot} + C_3H_8 \xrightarrow{k_1} C_3H_7OOH + C_3H^{\cdot}_7,$$

в системах, в которых присутствует бром и, следовательно, имеются некоторые измеримые количества HBr, конкурирует реакция

$$C_3H_7OO^{\cdot} + HBr \xrightarrow{k_2} CH_3COCH_3 + HBr + OH',$$

которую можно, пользуясь структурными формулами, записать в виде



Если допустить существование такого процесса и принять, что $k_1 \ll k_2$ то становится понятным, почему в присутствии больших количеств HB окисление пропана при низких температурах приводит к образовани

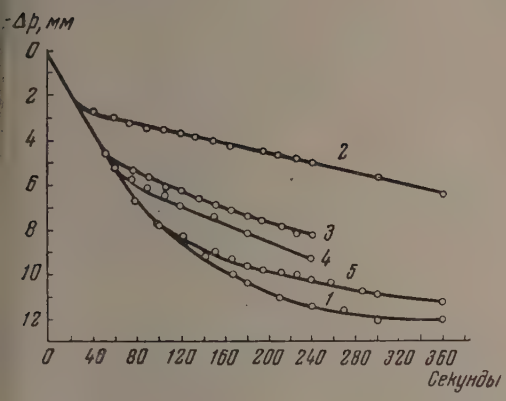


Рис. 4

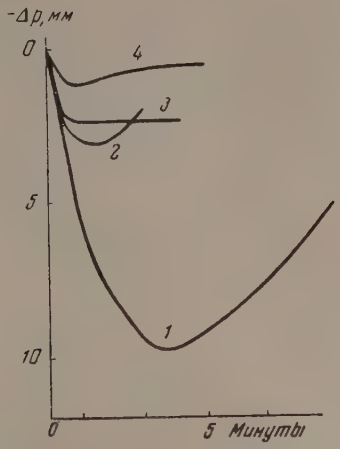


Рис. 6

Рис. 4. Кинетические кривые при выключении освещения в различные моменты времени: *1* — без выключения; *2* — выключение на 15 сек.; *3*— выключение на 40 сек.; *4* — выключение на 1 мин.; *5* — выключение на 2 мин.

Рис. 6. Влияние набивки, обработанной HF, на кинетику реакции в сосуде, обработанном HF: *1* —световая реакция в сосуде без набивки; *2* — световая реакция в сосуде с набивкой; *3* — выключение на 30 сек. в сосуде с набивкой; *4* - выключение на 15 сек. в сосуде с набивкой.

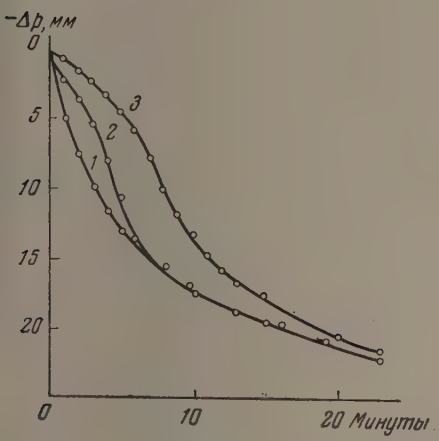


Рис. 5

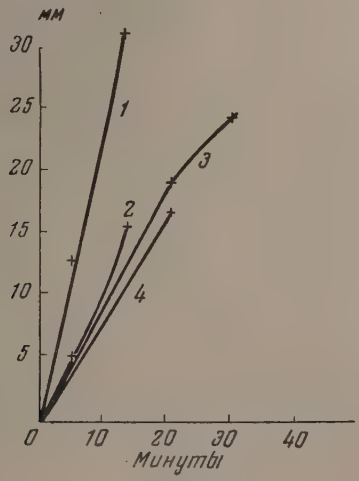


Рис. 7

Рис. 5. Начальные участки кинетических кривых в сосуде, обработанном последовательно HF и H_2SO_4: *1* — выключение на 1 мин.; *2* — выключение на 15 сек.; *3* — выключение на 10 сек.

Рис. 7. Кинетика накопления жидких продуктов в сосуде, обработанном HF и H_2SO_4: *1* — ацетон при световой реакции; *2* — перекись при световой реакции; *3* — ацетон при выключении на 15 сек.; *4* — перекись при выключении на 15 сек.

одного только ацетона [4, 5]. Действительно если в условиях наших опытов, когда $HBr \leqslant 2(Br_2)_0 \ll RH$, количества перекиси и ацетона соизмеримы, т. е. $k_2(HBr) = k_1(RH)$, то при $HBr \approx RH$, $k_1(RH) \ll k_2(HBr)$ и перекись почти не должна образовываться.

Приведенный в настоящей работе анализ ацетона позволил свести баланс по продуктам реакции на ветви падения давления.

Пример расчета такого рода приведен в табл. 2*.

Таблица 2

$t = 210°$ С; $p_{O_2} = 100$ мм рт. ст.; $p_{C_3H_8} = 200$ мм рт. ст.; $\Delta p = 11{,}75$ мм рт. ст.

Данные анализа мм рт. ст.	C_3H_8	O_2	C_3H_7OOH	CH_3COCH_3	C_3H_6	C_2H_4	CH_4	H_2	CO	CO_2	
	146	61	12,5	26,75	3,3	5,3	21,6	1,0	6,8	1,4	

Расчет баланса	С в мм рт. ст.		O_2 в мм рт. ст.		H_2 в мм рт. ст.		H_2O по O_2
	найдено	не найдено	найдено	не найдено	найдено	не найдено	
	167	5	30,4	8,6	185	13,8	17

Из приведенных данных видно, что все основные продукты реакции нами идентифицированы. В рассмотренном примере не найдено 3% С и 7% Н, что может быть связано с некоторыми неточностями при определении CH_4 и H_2.

При проведении опытов в струевой установке также было обнаружено, что после выключения освещения реакция окисления не прекращалась. Эти опыты проводились следующим образом. Смесь пропускалась через реакционный сосуд при освещении в течение 3—4 мин., после чего облучение прекращалось, и реакция продолжалась в темноте 1, 2 и 3 часа. Время контакта равнялось 13 мин. При этом было найдено, что скорости образования перекиси и ацетона даже после таких сравнительно больших промежутков времени изменяются при включении света лишь не намного (табл. 3).

С целью установления того, является ли включение освещения необходимым условием для инициирования быстрой темновой реакции, был проведен специальный опыт без освещения. Для этого в реакционный сосуд без освещения была введена реагирующая смесь, которая находилась в нем без освещения и без включения струи в течение часа, пока в ней не началась темновая реакция. После этого была включена струя и после одного часа работы были проанализированы продукты реакции. Оказалось, что за этот час образовалось примерно столько же перекиси и ацетона, как при проведении реакции в течение того же времени после трехминутного освещения.

Из приведенных результатов следует, что после начального инициирования, вызываемого светом или термической реакцией, темновая реакция может протекать лишь с небольшим падением скорости в течение нескольких часов, тогда как полное обновление смеси в сосуде происходит за

* В нашей работе полный анализ газовых продуктов не проводился, поэтому мы воспользовались данными Г. Б. Сергеева и В. Я. Штерна, дополнив их нашими результатами по анализу перекиси и ацетона, полученными в идентичных условиях. Наши опыты проводились на той же установке и в том же реакционном сосуде, что и опыты Г. Б. Сергеева. В соответствующих условиях полученные нами кинетические зависимости и значения концентраций перекиси совпадали в пределах погрешности опытов с результатами, приводимыми в указанной работе. Поэтому проведенный балансовых расчетов с учетом ацетона, который не идентифицировался Г. Б. Сергеевым и В. Я. Штерном, представляется нам вполне обоснованным.

Таблица 3

$p_{C_3H_8} = 200$ мм рт. ст.; $p_{O_2} = 100$ мм рт. ст., при 210 °С; $\tau = 13$ мин.

№ опыта	τ освещ. минуты	τ реакции, минуты	Данные анализа	
			C_3H_7OOH (% к C_3H_8 пропущ.)	CH_3COCH_3 (% к C_3H_8 пропущ.)
278	60	60	5,8	11,3
277	3	60	3,3	7,7
282	3	60	4,7	8,8
276	3	120	2,8	6,6
281*	—	60	3,1	6,9

* В этом опыте смесь выдерживалась в реакционном сосуде без освещения и без струи ~ 1 час до достижения максимальной скорости темновой реакции, после чего включалась струя. С этого момента отсчитывалось время реакции.

,5 минут. Из этого следует, что световое последействие не может быть вязано с образованием какого-нибудь стабильного гомогенного соединения, способного инициировать объемную цепную реакцию. Если принять во внимание отмеченные выше факты, указывающие на влияние тенки на кинетику процесса, то наиболее вероятным представляется ывод о том, что под действием света (или даже темновой реакции) на стенках сосуда образуются стабильные промежуточные образования, способные зарождать реакционные цепи, распространяющиеся далее по объему реакционного сосуда. Поскольку образование этих промежуточных соединений происходит не мгновенно, а растянуто во времени, то кинетическая картина такого процесса может оказаться близкой к той, которая следует из известных представлений о «вырожденных» разветвлениях. Для этого достаточно принять, что эти гетерогенные соединения и являются теми нестабильными веществами, в ходе дальнейших превращений которых и образуются дополнительные количества свободных радикалов, приводящих к ускорению процесса. При принятии этого предположения характер кинетики темновой реакции, а также автокаталитический вид кривых при малых интенсивностях освещения и при выключении освещения на малых временах (рис. 3, *5*) находят свое естественное объяснение.

Хотя в исследуемом процессе очень важную роль играет характер поверхности реакционного сосуда, однако действие ее не может заключаться в увеличении или уменьшении скорости реакций обрыва цепей. Этому противоречит прежде всего прямая пропорциональность между скоростью световой реакции и $\sqrt{I}$, что, как известно, указывает на гомогенный процесс квадратичной рекомбинации активных центров. С другой стороны, если бы обработка стенок влияла только на скорость реакций обрыва цепей, то начальные скорости световой реакции в сосудах, обработанных HF и HF + H_2SO_4, были бы различными, тогда как из опыта следует, что они практически одинаковы.

Тот факт, что даже при наличии освещения реакция имеет иногда автокаталитический характер и притом только при обработке HF + H_2SO_4 (в сосудах, обработанных только HF, это явление не наблюдается), указывает на то, что со стенкой не связано зарождение цепей.

Из всего сказанного следует, что в условиях наших опытов на стенке действительно происходят элементарные акты разветвления цепей. Необходимо отметить, что такое предположение по отношению к механизму окислительных реакций было впервые сделано Н. Н. Семеновым [6] в 1935 г. при анализе данных П. Я. Садовникова [7] по зависимости скорости

окисления углеводородов от диаметра сосуда. Интересно, что как в работ П. Я. Садовникова [7], так и в работе А. А. Ковальского, П. Я. Садовни кова и Н. М. Чиркова [8] по исследованию окисления этана, так же ка и в нашем исследовании, было отмечено особое действие на кинетику об работки сосуда плавиковой кислотой. При анализе полученных нами дан ных мы пришли к выводу, что представление о гетерогенно вырожденно разветвлении должно быть в этом случае дополнено предположением возможности протекания на стенке настоящих реакций разветвления пр участии радикалов и поверхностных промежуточных стабильных соеди нений*.

Если цепи инициируются фотохимически и обрываются при квадра тичном взаимодействии свободных радикалов в объеме, а разветвлени происходят гетерогенно, то уравнение для изменения концентрации ак тивных центров во времени можно записать в следующем виде:

$$\frac{dn}{dt} = I_0 + \varphi n - kn^2, \tag{1}$$

где φ — кинетический коэффициент реакции разветвления цепей, завися щий от свойств поверхности.

Рассмотрим, какие выводы можно сделать, исходя из этого уравнения

. Световая стационарная реакция. Положив в (1) $dn/dt = 0$ находим, что скорость в этих условиях будет определяться величиной

$$n = \frac{\varphi}{2k}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4I_0k}{\varphi^2}}\right), \tag{2}$$

а) при больших I_0, если $4I_0k \gg \varphi^2$,

$$n \approx \sqrt{\frac{I_0}{k}}, \tag{3}$$

откуда следует, что скорость световой реакции при больших I_0 не должн зависеть от φ (т. е. от стенки);

б) при малых интенсивностях, когда $4I_0k \approx \varphi^2$, n должно зависеть о φ, что и наблюдается на опыте.

Темновая реакция после выключения света. Начина с момента выключения, уравнение (1) переходит в

$$\frac{dn}{dt} = \varphi n - kn^2, \tag{4}$$

и должно наблюдаться уменьшение концентрации радикалов и, следо вательно, скорости от величины, определяемой уравнением (2), до пре дельного стационарного значения

$$n = \frac{\varphi}{k}, \tag{5}$$

следующего из (4), при $dn/dt = 0$, т. е. при достижении стационарного режима.

Из этого выражения следует, что стационарная скорость должна быт одинаковой при выключении света на различных глубинах реакции (кром самого начала процесса, см. ниже) и что величина стационарной скорост в этих условиях определяется величиной φ/k, т. е. свойствами по верхности. Оба эти вывода находятся в соответствии с приведенным выше опытными фактами.

---

* Это дополнительное предположение необходимо, потому что в случае квадра тичного обрыва цепей обыкновенное вырожденное разветвление не может объясни экспоненциального роста скорости со временем, наблюдающегося в ходе темново реакции при выключении света в начале реакции.

Все эти качественные заключения могут быть проверены количественно на полученном нами опытном материале. Так, например, из кинетических кривых, приведенных на рис. 4 и 5, принимая для константы скорости реакции продолжения цепей

$$RO_2' + RH \xrightarrow{k_{пр}} RO_2H + R'$$

величину $k_{пр} = 10^{-18}$ см³/сек., приводимую в работе П. В. Фок и А. Б. Налбандяна [3], можно получить

$$I_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}; \quad k \approx 2{,}10^{-16} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}; \quad \varphi_{HF} = 0{,}014 \text{ сек}^{-1} \text{ и}$$

$$\varphi_{HF + H_2SO_4} = 0{,}033 \text{ сек}^{-1}.$$

При помощи этих величин можно вполне удовлетворительно описать приведенные выше кинетические зависимости.

Первое из этих чисел находится в хорошем согласии с выбранными нами условиями облучения, при которых обычно полагают $I_0 = 10^{13}$—10^{14} см$^{-3}$ сек. ^{1}. Малая величина константы рекомбинации свободных перекисных радикалов может быть связана с довольно сложным строением этих частиц. Величины $\varphi = 0{,}01$—$0{,}03$ сек.$^{-1}$ указывают на то, что η вероятность разветвления при ударе о поверхность, определяемая из уравнения

$$\varphi = \frac{\eta v}{d},$$

где v — скорость теплового движения радикала, d — диаметр сосуда, равна $\eta = 10^{-5}$.

Сделанное нами предположение о гетерогенном разветвлении цепей, позволяющее объяснить характер процесса при прекращении облучения после одной минуты и позже, кинетику световой реакции при полном освещении и последействие освещения при проведении реакции в струевых условиях, не может, однако, дать ответа на вопрос о причине автокатализа при малых интенсивностях света и при выключении его на первых секундах.

Если же гипотезу о гетерогенном разветвлении дополнить предположением о «вырожденном» разветвлении, т. е. предположить, что разветвление происходит не просто при ударе радикала о «голую» стенку, а только при столкновении с адсорбированной на стенке молекулой промежуточного продукта, то совершенно ясно, что мы должны рассмотреть кинетику заполнения поверхности этими промежуточными соединениями. В качестве очень грубого приближения примем, что величина φ, однозначно связанная с поверхностной концентрацией промежуточных продуктов, изменяется во времени по закону:

$$\varphi = \varphi_{ст}(1 - e^{-k't}), \tag{6}$$

где $\varphi_{ст}$ — наибольшая максимальная величина φ, соответствующая полному заполнению или «формированию» поверхности. В момент начала реакции $t = 0$, $\varphi = 0$, что соответствует отсутствию активных промежуточных веществ.

Не проводя точного решения уравнения (1) с учетом зависимости (6), мы ограничимся только качественным анализом этого вопроса.

Во-первых, ясно, что величина k' должна быть различной при проведении реакции на свету и в темноте. Поэтому в опытах с выключением света

$$\varphi = \varphi_{ст}[1 - \exp\{k'_{св} t_{св} + k'_{т}(t - t_{св})\}], \tag{7}$$

где $t_{св}$ — время освещения, $t - t_{св}$ — время после выключения освещения, $k'_{св}$ и $k'_{т}$ — соответствующие константы скорости процесса формирования

поверхности *. Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что максимальная и притом одинаковая скорость темновой реакции достигается через 7,5 мин. при выключении света на 10 сек., и через 3,5 мин. при выключении света на 15 сек. Полагая, что наибольшие полученные нами скорости соответствуют примерно $\approx 0{,}9\,\varphi_{ст}$, находим $k'_{св} \approx 5$ мин.$^{-1}$ и $k'_{т} \approx 0{,}1$ мин.$^{-1}$. Из величины $k'_{т}$ следует, что на формирование поверхности в темноте требуется время порядка 10 мин. Этот вывод находится в удовлетворительном согласии с опытными данными, согласно которым период индукции темновой реакции в этих условиях равен 20—25 мин.

Из величины $k'_{св}$ следует, далее, что через 1 мин. освещения поверхность заполнена активными промежуточными соединениями на $(1 - e^{-5}) \approx \approx 0{,}99$, и что поэтому дальнейший автокатализ невозможен. При выключении света на 10—15 сек. поверхность еще свободна на 30—44%, и поэтому может иметь место дальнейшее ускорение реакции.

Совершенно ясно также, что если при больших интенсивностях освещения, когда $I \gg \varphi_{ст} n$, автокатализ в световой реакции наблюдаться не будет, то при $I = 0{,}02\, I_0$, I может оказаться одного порядка с $\varphi_{ст} n$, формирование поверхности может привести к ускорению процесса даже при наличии освещения.

В том, что такие соотношения между I и $\varphi_{ст} n$ возможны, можно убедиться, оценив величину n из выражения для скорости

$$w = a_{пр} n.$$

Из наших данных следует, что при $I = 0{,}02\ I_0$ $w = 0{,}4$ мм рт. ст./мин. Принимая (см. выше) $a_{пр} = k_{пр}(C_3H_8) = 4$ сек.$^{-1}$, получаем

$$n = 3 \cdot 10^{13}\ см^{-3}.$$

Величины $0{,}02\, I_0 = 6 \cdot 10^{11}$ см$^{-3}$ сек$^{-1}$ и $\varphi_{ст}\, n = 10^{12}$ см$^{-3}$ сек$^{-1}$ оказываются при этом действительно очень близкими друг к другу. Наоборот, при $I = I_0$, $I \gg \varphi_{ст} n$.

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено явление светового последействия при фотохимической реакции окисления пропана в присутствии Br_2, открытое в работе Г. Б. Сергеева и В. Я. Штерна.

2. Показано, что характер этого явления очень тесно связан со свойствами стенок реакционного сосуда.

3. Показано, что наряду с перекисью, как при световой, так и темновой реакции, образуются соизмеримые количества ацетона, что позволило свести баланс реакции по продуктам.

4. При проведении реакции в струе образование конечных продуктов продолжается с заметными скоростями в течение 2—3 час. после прекращения освещения.

5. Все основные экспериментальные факты могут быть объяснены, если принять, что обрыв цепей происходит при двойных столкновениях в объеме, а разветвление цепей при взаимодействии радикала из объема с молекулой промежуточного соединения, адсорбированной на стенке.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
23.IV.1955

* Строго говоря, необходимо было бы учитывать зависимость констант от скорости реакции, однако, учитывая приближенность наших выводов, можно считать величины $k'_{св}$ и $k'_{т}$ в заданных условиях постоянными.

ЛИТЕРАТУРА

Б. Сергеев, В. Я. Штерн, ДАН, 91, 1357, 1953; Г. Б. Сергеев, Дипломная работа, МГУ, 1951.
Я. Штерн, С. С. Поляк, Журн. общ. химии, 10, 21, 1940; Труды Всесоюзн. конф. по аналитической химии, т. II, стр. 603, 1948, Изд-во АН СССР, Москва.
В. Фок, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1952.
F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem., 41, 2595, 1949.
К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 717, 1952.
Н. Семенов, Журн. физ. химии, 6, 288, 1935.
Ja. Sadovnikov, Phys. Zs. Sowejtunion, 4, 735, 1933.
А. Ковальский, П. Я. Садовников, Н. М. Чирков, Сборник работ лаборатории газовых взрывов, ЛИХФ, 1933.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. КАЖУЩИЕСЯ МОЛЯЛЬНЫЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ. МЕХАНИЗМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин

Как мы уже указывали ранее [1], не существует общей теории теп проводности электролитных растворов, если не считать попытки Айге [2] обосновать уменьшение коэффициентов теплопроводности с рост концентрации, исходя из устаревших взглядов Эйкена [3] о «полигидро ной» природе жидкой воды, в настоящее время уступивших место теор Бернала и Фаулера [4], согласно которой свойства ионных раствор связываются с квазикристаллической структурой жидкой воды и водн растворов [5].

Полученный нами опытный материал [1] дает возможность обобщен его путем использования понятия о парциальных моляльных вели нах, нашедшего уже давно ши кое применение в теории раст ров. Следуя уже известным оп делениям парциальных велич введем новое понятие, которое зовем кажущейся моляльной т лопроводностью φ_k, определяем формулой:

$$\varphi_k = \frac{(1000 + mM)\,k - 1000k_0}{m},$$

где m — моляльность раствор ного вещества; M — молекуляр вес растворенного вещества; k_0 — коэффициенты теплопров ности раствора и чистого раст рителя.

При бесконечном разбавле кажущаяся моляльная теплоп водность равна парциальной ляльной теплопроводности р творенного вещества φ_k^0. Расс танные при помощи (1) велич для изученных нами растворов представлены на рис. 1—6. С дует иметь в виду, что для э вычислений необходимо имет своем распоряжении результ измерения коэффициентов теплопроводности достаточно высокой степ точности, причем тем большей, чем большим является разведение, а име порядка 0,01%. Но, как было показано ранее [1], эта точность в нас щее время еще не достигнута. Поэтому, несмотря на значительное ул шение тщательности измерений, осуществленное нами (±0,1%) сра тельно с прежними работами, на графиках зависимости φ_k от концентра

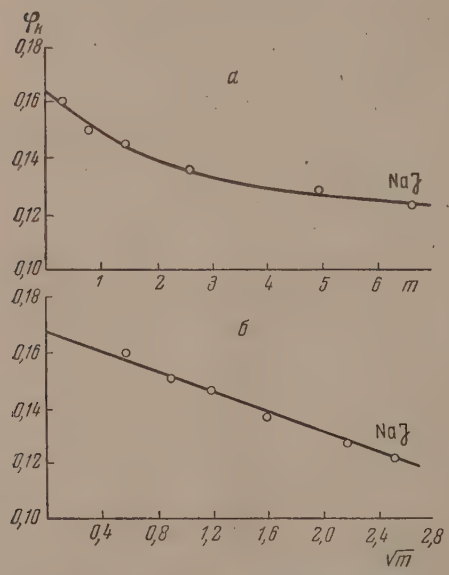


Рис. 1. Зависимость кажущейся теплопроводности NaJ от моляльности *а* и от корня квадратного из моляльности *б* при 25° С

бнаруживается заметный разброс точек. Тем не менее приводимый на исунках материал достаточно убедительно говорит об отсутствии прямой висимости φ_k от моляльной концентрации m (рис. 1, *а*). Напротив, точно к же, как это имеет место для кажущихся теплоемкостей, объемов и ругих свойств растворов электролитов [5—7], линейная зависимость от $\sqrt{m}$ хорошо соблюдается для всех исследованных нами солей (рис. 1, *б*, ис. 2—6). Из приводимых рисунков также видно, что для всех солей ка-ущиеся моляльные тепло-роводности падают с кон-ентрацией. Как известно из еории растворов Дебая—юккеля, а также из работы отеплоемкостям ионных рас-воров Мэйссона, следует, что глы наклона прямых в си-теме координат кажущиеся еличины $-\sqrt{m}$ определяют-я произведением валентно-тей ионов электролитов. нашем случае это также ачественно соблюдается: чем ольше валентность катионов, оединенных с одними и теми е анионами, тем круче на-лон прямых, тем больше гловой коэффициент. Эта равильность соблюдается, днако, лишь приближенно, прочем, так же, как пра-ильность в угловых коэффи-иентах зависимости кажу-дейся моляльной теплоемко-ти от корня из моляльности.

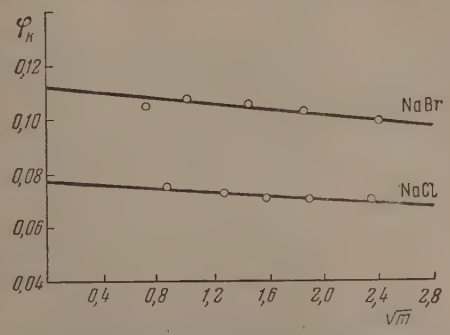


Рис. 2. Связь кажущейся теплопроводности галогенидов натрия с корнем квадратным из моляльной концентрации при 25° С

Приводимый нами мате-риал дает возможность выра-ить зависимость кажущейся оляльной теплопроводности т моляльной концентрации равнением:

$$\varphi_k = A\sqrt{m} + B, \qquad (2)$$

де A и B — эмпирические остоянные, характеризую-ие собою природу раство-енного вещества и раствори-еля.

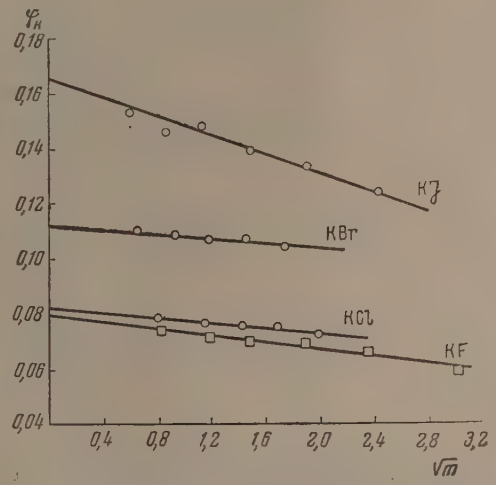


Рис. 3. Кажущаяся теплопроводность галогенидов калия при 25° С

Экстраполируя линейные зависимости, представленные на рис. 1—6, до $\sqrt{m} = 0$, получаем величины кажущихся моляльных теплопровод-остей солей при бесконечном разбавлении, которые сведены в табл. 1.

Нетрудно убедиться в подчинении этих предельных величин, харак-еризующих собой электролиты, принципу аддитивности, проявляюще-уся в столь многих свойствах солевых растворов (в потенциалах, элект-опроводности, теплоемкости и т. д.). Так, в случае ионов галогенов:

$$\varphi^0_{KBr} - \varphi^0_{KCl} = \varphi^0_{K^+} - \varphi^0_{Br^-} - \varphi^0_{K^+} - \varphi^0_{Cl^-} = \varphi^0_{Br^-} - \varphi^0_{Cl^-} =$$
$$= 0{,}112 - 0{,}082 = 0{,}030,$$

аналогично

$$\varphi^0_{NaBr} - \varphi^0_{NaCl} = \varphi^0_{Br^-} - \varphi^0_{Cl^-} = 0{,}111 - 0{,}078 = 0{,}033,$$

далее

$$\varphi^0_{KJ} - \varphi^0_{KBr} = \varphi^0_{J^-} - \varphi^0_{Br^-} = 0{,}165 - 0{,}112 = 0{,}053$$

и

$$\varphi^0_{NaJ} - \varphi^0_{NaBr} = \varphi^0_{J^-} - \varphi^0_{Br^-} = 0{,}164 - 0{,}111 = 0{,}053;$$

то же самое для

$$\varphi^0_{KJ} - \varphi^0_{KCl} = \varphi^0_{J^-} - \varphi^0_{Cl^-} = 0{,}165 - 0{,}082 - 0{,}083$$

и

$$\varphi^0_{NaJ} - \varphi^0_{NaCl} = \varphi^0_{J^-} - \varphi^0_{Cl^-} = 0{,}164 - 0{,}078 = 0{,}086.$$

Удовлетворительное выполнение принципа аддитивности позволяет сделать вывод о допустимости предельного выражения теплопроводности электролита суммой не зависимых друг от друга составляющих величин, характеризующих катион и анион в отдельности — кажущихся теплопроводностей катиона ($\varphi^0_{K^+}$) и аниона ($\varphi^0_{A^-}$):

$$\varphi^0_K = \varphi^0_{K^+} + \varphi^0_{A^-}, \qquad (3)$$

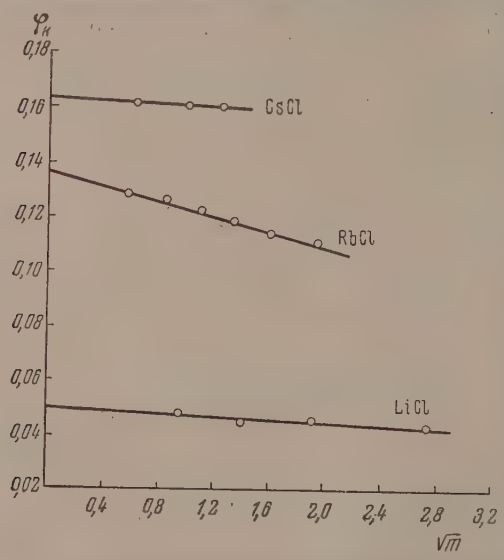


Рис. 4. Кажущаяся теплопроводность хлоридов Li, Rb и Cs при 25° C

Принимая одну из величин, входящих в правую часть уравнения (3), за стандарт, можно перейти к системе кажущихся теплопроводностей для индивидуальных ионов. Лучше всего это можно сделать принимая кажущиеся теплопроводности ионов цезия и иода одинаковыми; аналогичный метод был уже использован в разработке системы кажущихся теплоемкостей индивидуальных ионов в воде [8]. Он опирается на близость размеров группировок ионов цезия и иода с молекулами воды в тетраэдрической структуре жидкой воды. В таком случае:

$$\varphi^0_{Cs^+} = \varphi^0_{J^-} = \frac{\varphi^0_{CsJ}}{2}. \qquad (4)$$

К сожалению, не имея в своем распоряжении иодистого цезия, мы не могли непосредственно исследовать никем ранее неизученную его теплопроводность. Однако последняя вполне точно может быть рассчитана при помощи установленного выше принципа аддитивности по измеренным

Таблица 1

Кажущиеся моляльные теплопроводности водных растворов электролитов при бесконечном разведении ($\varphi_к^0$) при 25°С

Соль	$\varphi_к^0$	Соль	$\varphi_к^0$	Соль	$\varphi_к^0$
KF	0,080	CsCl	0,164	Na_2SO_4	0,211
LiCl	0,050	NaBr	0,111	$BeSO_4$	0,110
NaCl	0,078	KBr	0,112	$MgCl_2$	0,118
KCl	0,082	NaJ	0,164	$CaCl_2$	0,135
RbCl	0,135	KJ	0,165	$AlCl_3$	0,102

Таблица 2

Кажущиеся теплопроводности ионов при бесконечном разбавлении ($\varphi_и^0$) при 25° и их водные радиусы (r_{aq})

Ион	$\varphi_и^0$	r_{aq}	Ион	$\varphi_и^0$	r_{aq}
Li^+	0,011	1,06	Br^-	0,072	1,68
Na^+	0,039	1,26	J^-	0,125	1,92
K^+	0,043	1,61	Be^{++}	—0,025	0,62
Rb^+	0,096	1,77	Mg^{++}	0,040	1,06
Cs^+	0,125	1,93	Ca^{++}	0,057	1,34
F^-	0,037	1,1	Al^{+++}	—0,015	0,85
Cl^-	0,039	1,53	SO_4^{--}	0,133	—

Таблица 3

Кажущиеся теплопроводности изоэлектронных пар ионов при 25° С

Ионы	Число электронов в ионе	$\varphi_и^0$	Среднее значение $\varphi_и^0$	Вычислено по уравнению $\varphi_и^0 = 2{,}3 \cdot 10^{-3} n$
F^-	10	0,037	0,038	(0,023)
Na^+	10	0,039		
Cl^-	18	0,039	0,041	0,042
K^+	18	0,043		
Br^-	36	0,072	0,084	0,084
Rb^+	36	0,096		
J^-	54	0,126	0,126	0,126
Cs^+	54	0,126		

нами теплопроводностям хлористого цезия, хлористого и иодистого натрия (табл. 1):

$$\varphi_{NaJ}^0 - \varphi_{NaCl}^0 = \varphi_{J^-}^0 - \varphi_{Cl^-}^0 = 0{,}086,$$

а так как

$$\varphi_{CsCl}^0 = 0{,}164;$$

$$\varphi_{CsJ}^0 = 0{,}164 + 0{,}086 = 0{,}250$$

или согласно (4):

$$\varphi_{Cs^+}^0 = \varphi_{J^-}^0 = \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125.$$

Теперь, зная величину кажущейся теплопроводности для иона Cs^+, находим

для иона Cl^-:

$$\varphi^0_{Cl^-} = 0{,}164 - 0{,}125 = 0{,}039;$$

для иона Na^+:

$$\varphi^0_{Na^+} = 0{,}078 - 0{,}039 = 0{,}039$$

(поскольку $\varphi^0_{NaCl} = 0{,}078$) и т. д.

Полученные таким образом величины кажущейся теплопроводности индивидуальных ионов представлены в табл. 2.

Уже простое сопоставление между собою данных, сведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что заряды ионов играют, повидимому, очень не-

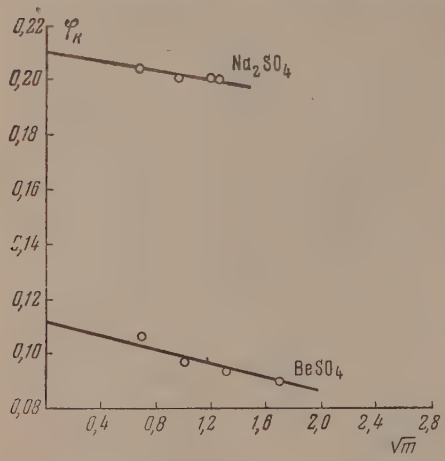


Рис. 5

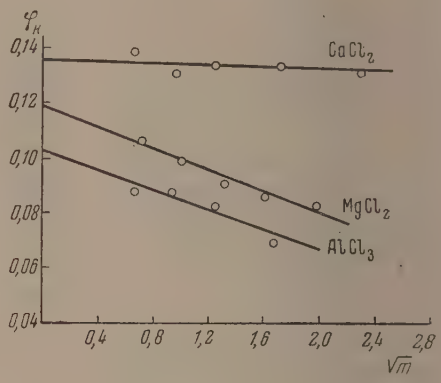


Рис. 6

Рис. 5. Кажущаяся теплопроводность сульфатов Na и Be при 25° С

Рис. 6. Зависимость кажущейся теплопроводности хлоридов Mg, Ca и Al от корня квадратного из моляльной концентрации при 25° С

значительную роль в характеристике их теплопроводности. Напротив, решающее значение имеют пространственные факторы, так как по мере роста радиуса растет и кажущаяся теплопроводность ионов.

Среди других факторов, играющих существенную роль, особенно обращает на себя внимание связь способности к передаче тепла с общим числом электронов иона, особенно четко проявляющаяся для ионов с восьмиэлектронными оболочками. Как видно из табл. 3, знак заряда иона является практически несущественным, в то время как число электронов n связано с теплопроводностью самым непосредственным образом, подобно тому, что имеет место и для других свойств ионных растворов [9].

Эта связь близка к линейной. Уравнение прямой пропорциональности между $\varphi^0_и$ и n:

$$\varphi^0_и = 2{,}33 \cdot 10^{-3} n, \qquad (5)$$

оправдывается для всех ионов табл. 3, за исключением имеющих, так же как и молекула воды, десять электронов (рис. 7). Поскольку радиусы водных ионов, вообще говоря, растут симбатно с n, эта правильность также говорит о первенствующем значении пространственных факторов для процессов теплопроводности в растворах электролитов.

Представленный нами в настоящей статье материал позволяет сделать некоторые заключения также и о механизме передачи теплового движения в растворах электролитов.

Тепловой поток в жидкости сводится к передаче всех видов движения, а именно: трансляционного, ротационного и вибрационного от частиц, находящихся на высшем энергетическом уровне, к частицам с низшим энергетическим уровнем. В растворах передача тепла собственно растворителем преобладает в общем балансе, и на долю растворенного вещества остается немногое. Об этом говорит незначительность отличия их коэффициентов теплопроводности сравнительно с таковыми же для чистой воды. Очевидно, растворенные частицы могут не только служить непосредственными передатчиками теплоты, но и оказывать связующее или же разрыхляющее действие на структуру растворителя, изменяя тем самым способность последнего к передаче тепловых движений.

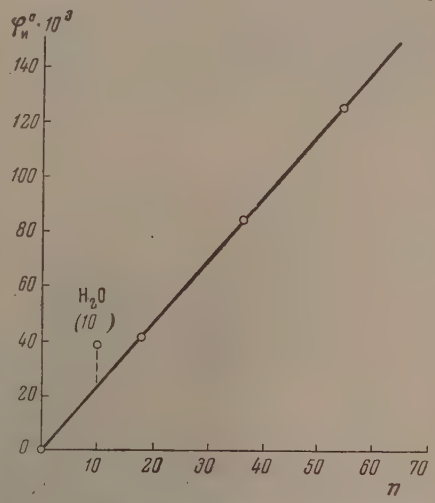


Рис. 7. Связь кажущейся теплопроводности ионов с числом электронов в ионе

Чтобы разделить участие ионов и воды в этом сложном суммарном процессе передачи энергии в жидкой системе, точно так же как это делается применительно ко всем другим тепловым свойствам растворов, мы и ввели в настоящей работе понятие о кажущихся и парциальных моляльных величинах, что позволит нам в дальнейшем подвергнуть особому рассмотрению участие электролита в теплопроводности водного раствора.

Для одноатомных ионов, уподобляемых заряженным шарикам, не может быть заметных ротационных или же вибрационных движений, им присуще лишь движение трансляционное. Возможны три его проявления: по междуузлиям (в пустотах) структуры воды, путем перехода из узлов в пустоты, а также обратно, и перемещение по узлам, осуществляемое последовательным замещением молекулы воды в квазикристаллической структуре ее. Если бы ион-шарик обладал способностью свободно двигаться в незаполненных молекулами воды пространствах, то, по крайней мере, до определенного размера такого иона (размера, отвечающего промежуткам в водной структуре) это движение должно было бы быть не зависимым от радиуса иона, а между тем теплопроводность, начиная уже с таких самых маленьких ионов, как литий (табл. 2), является функцией ионного радиуса.

Точто так же следует исключить из рассмотрения движение ионов, состоящее в переходе от пунктов с малой плотностью молекул воды к пунктам повышенной ее плотности, близким к узлам. Такие движения вполне реальны и являются существенными в теории теплоемкости, предложенной одним из нас [10] еще в 1942 г. Но они неизбежно связаны с изменением ион-дипольных взаимодействий и, следовательно, должны быть функцией не только радиусов, но и зарядов ионов, что, как показано было нами выше, противоречит данным опыта.

Поэтому, хотя нет никаких оснований оспаривать возможность обоих, только что рассмотренных видов трансляционного движения частиц, оба они явно не играют сколько-нибудь существенной роли в процессах переноса теплоты. Последние, как это будет показано ниже, связаны самым

тесным образом с третьим видом движения — перемещением по междуу лиям.

Этот вид движения частиц уже был предметом детального рассмотрен в связи с гидратацией ионов. О. Я. Самойловым [11, 12] был разработа термохимический метод определения координационных чисел. Этим м методом было установлено, что координационные числа для всех ионов н зависимо от их знака и заряда в разбавленных растворах близки к четы рем. На основании этих фактов возникло представление о гидратаци как о «замещении» молекул воды в квазикристаллической структуре по следней ионами в их трансляционном движении [13]. Принимая имен этот вид движения наиболее существенным для процессов переноса тепл электролитами, мы не только сближаем теорию теплопроводности с теорие гидратации ионов, но и приходим к согласию с правильным утверждение статьи Ванга [14] (равно как и последовавшей за ней дискуссией) о тес ной связи самодиффузии с теплопроводностью в растворе.

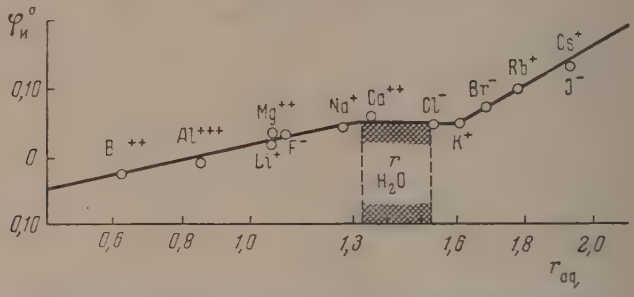


Рис. 8. Изменение кажущейся теплопроводности ионов в зависимости от их водных радиусов при 25° С. Заштрихованный перегиб отвечает радиусу молекулы воды

Существует решающий аргумент, позволяющий утверждать, что эффект электролитов в теплопроводностях водных растворов действительно объясняется характером движения ионов по узлам тетраэдрической водяной структуры. Поскольку все ионы, независимо от их знака и заряда, окружены тетраэдрически молекулами воды, постольку состояние данной системы не определяется ни знаком, ни зарядами ионов, что и имеет место на самом деле. Далее, наиболее благоприятными условиями трансляционного движения, состоящего в последовательном замещении молекул воды, в тетраэдрической оболочке должна быть наибольшая близость размеров иона к размеру «замещаемой» молекулы воды (1,3—1,4 Å). И это действительно подтверждается результатами нашего исследования (рис. 8). На кривой радиусы водных ионов r_{aq} — кажущиеся теплопроводности ионов мы имеем три ветви: пологую, горизонтальную и более крутую. Горизонтальный участок принадлежит тем именно ионам, размеры которых в водной среде близки к размерам молекул воды. Таким образом этот «особый участок» вышеприведенной кривой находит себе логическое объяснение.

Но было бы, разумеется, неправильным сводить столь сложное явление, как теплопроводность, только к рассмотренному механизму, хотя и являющемуся, повидимому, самым существенным для водных растворов электролитов. Прежде всего здесь должна быть учтена передача тепла от иона соседним молекулам воды при помощи электронных колебаний. Действительно, из табл. 3 видно, что теплопроводность изоэлектронных ионов приблизительно одинакова. Кроме того, чем «жестче» связаны электроны, тем интенсивнее должно быть оказываемое их колебаниями действие на соседние молекулы. В согласии с этим, во всех случаях теплопроводность катиона несколько больше теплопроводности изоэлектронного

с ним аниона (в катионе электроны связаны с ядром прочнее, нежели в анионе).

Весьма существенным является влияние растворенных ионов на структуру воды, влекущее за собою изменение теплопроводности. Особенно ясно это можно наблюдать (рис. 8) на примере самых малых из исследованных нами ионов Be^{++} и Al^{+++}, кажущаяся теплопроводность которых имеет отрицательное значение. Объясняется это тем, что ионы, обладающие интенсивным электростатическим полем, уплотняют структуру воды и этим затрудняют трансляционное тепловое движение как самих ионов, так и молекул воды.

Ионы же, обладающие размерами, бо́льшими чем размеры молекулы воды (Rb^+, Cs^+, J^-), попадая в узлы квазикристаллической структуры, значительно искажают, разрыхляют и ослабляют ее, чем создают более благоприятные условия для трансляционного теплового движения ионов и молекул воды и поэтому повышают теплопроводность раствора.

ВЫВОДЫ

1. Введено понятие о кажущейся моляльной теплопроводности растворов электролитов в воде. Установлена прямая зависимость ее от корня квадратного из моляльности. При помощи этой закономерности определены значения кажущейся моляльной теплопроводности при бесконечном разбавлении для растворов солей (KF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, Na_2SO_4, $BeSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$) в воде.

2. Исходя из допущения о равенстве кажущихся теплопроводностей ионов Cs^+ и J^-, вычислены кажущиеся теплопроводности индивидуальных ионов. Показано, что теплопроводность электролита в разбавленном водном растворе аддитивна и является суммой величин, характеризующих анион и катион.

3. Найдено, что кажущаяся теплопроводность ионов практически не зависит от зарядов ионов, а зависит только от их радиусов в водной среде.

4. Обсужден вероятный механизм теплопроводности водных растворов электролитов, учитывающий трансляционное движение ионов в квазикристаллической структуре жидкой воды и влияние растворенных ионов на эту структуру.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
27.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин, Журн. физ. химии, 29, 2222, 1955.
2. M. Eigen, Zs. Elektrochem., 56, 836, 1952.
3. A. Eucken, Zs. Electrochem., 52, 257, 1948; 53, 102, 1949.
4. Дж. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586, 1934.
5. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
6. M. Randall a. F. Rossini, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 323, 1929.
7. F. Rossini, Bull. Bur. Stand. Res., 4, 313, 1930.
8. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 433, 793, 1953.
9. С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 1636, 1953.
10. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 186, 1942.
11. О. Я. Самойлов, ДАН, 81, 641, 1951.
12. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 398, № 4, 627, 1952.
13. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов. Журн. физ. химии, 26, 918, 1952.
14. J. H. Wang, Journ. Phys. Chem., 58, 686, 1954.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Д. Степухович

Экспериментальное изучение инициирующего действия азометана на распад пропана и изобутана [1] приводит к следующим заключениям:

С возрастанием относительной концентрации инициатора (азометана) увеличивается процент распада углеводорода, который достигает постоянного значения в каждом отдельном опыте.

В некоторых случаях кривые, выражающие зависимость процента инициированного распада от времени, имеют S-образный вид, например в случае инициированного крекинга пропана [1].

При малых временах реакции изохроны, выражающие зависимость процента распада углеводорода от относительной концентрации инициатора, имеют приблизительно линейный характер.

При не слишком малых временах реакции ($t \geqslant 1$ мин.) изохроны, выражающие зависимость скорости инициированного распада углеводорода от относительной концентрации инициирующей добавки, носят линейный характер.

В настоящей работе предлагается и обсуждается механизм инициирования крекинга углеводородов, основывающийся на представлении о двоякой роли инициирующей добавки и о реакциях изомеризации некоторых радикалов, позволяющий объяснить наблюдаемые особенности кинетических кривых инициирования.

С одной стороны, распад инициирующей добавки в условиях, при которых сам по себе углеводород практически не распадается или распадается с не поддающейся измерениям скоростью, доставляет активные центры ($\dot{C}H_3$ или другие активные радикалы) уже в достаточном количестве, способные вступать в реакции с углеводородом и развивать цепи крекинга. С другой стороны, нераспавшиеся молекулы инициирующей добавки способны перехватывать активные центры с образованием малоактивных радикалов, т. е. вести себя подобно некоторым молекулам продуктов крекинга, тормозящих распад углеводородов (пропилен, изобутилен, аллен и др.). Именно такую роль будут выполнять реакции взаимодействия активных радикалов с нераспавшимися молекулами инициатора, конкурирующие с реакциями развития цепей. Например, азометан может не только инициировать распад углеводорода путем реакции

$$CH_3N = NCH_3 \rightarrow \dot{N} = NCH_3 + \dot{C}H_3, \qquad (I)$$

но и задерживать развитие цепи, благодаря реакциям:

$$\dot{C}H_3 + CH_3N = NCH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2N = NCH_3, \qquad (II)$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3N = NCH_3 \rightarrow (CH_3)_2N - \dot{N}CH_3, \qquad (III)$$

в результате которых образуются менее активные радикалы.

Кроме того, для развития цепей крекинга при низких температурах реакции изомеризации некоторых радикалов, по нашему мнению, должны иметь гораздо большее значение, чем при высоких температурах, когда

с ними конкурируют реакции прямого распада этих радикалов. Реакции изомеризации таких радикалов, как изопропил или третичный изобутил, должны в заметной степени облегчать развитие цепей крекинга при низких температурах, когда развитие цепи путем непосредственного распада этих радикалов является сильно затрудненным.

Обсудим возможность инициирующего действия CH_3-радикалов на распад газообразных парафиновых углеводородов, опираясь на совокупность термодинамических и кинетических сведений, которыми мы располагаем в настоящее время.

Инициирование крекинга этана. Инициирование распада этана должно начаться с реакций:

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5 \qquad (1)$$

или

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_6 + \dot{C}H_3. \qquad (2)$$

Реакция (2) не приводит к каким-либо изменениям, а энергетически должна быть более затруднена, чем (1). Поэтому будем учитывать только реакцию (1). Энергия С—Н связи в этане равна 98 ккал. Известно, что реакция (1) требует энергии активации, равной 10,4 ккал [2], и стерический фактор для нее $S \approx 2 \cdot 10^{-5}$ [3]. Дальнейшее развитие цепи связано с реакцией распада этил-радикала, так как взаимодействие C_2H_5 с этаном по реакции $\dot{C}_2H_5 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_6 + \dot{C}_2H_5$ не приводит к какому-либо изменению. Поэтому развитие цепи зависит от того, в какой степени происходит слева направо реакция

$$\dot{C}_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H. \qquad (3)$$

Но равновесие при реакции (3) в области 400—500°С сильно смещено влево, и константа равновесия K_p имеет величину порядка 10^{-5} — 10^{-4} [4]. По этой причине нельзя рассчитывать на то, что в случае этана инициированный распад окажется заметным. Только в случае реакции атомно-радикального крекинга

$$C_2H_5 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + \dot{C}H_3, \qquad (4)$$

приводящей к образованию пропана и регенерации $\dot{C}H_3$, цепь может продолжаться. Однако реакция (4), повидимому, исключена. Таким образом накопление C_2H_5 радикалов за счет реакции (1) может повести лишь к реакциям взаимодействия этил-радикалов с азометаном и между собой:

$$C_2H_5 + CH_3N = NCH_3 \rightleftarrows C_2H_6 + \dot{C}H_2N = NCH_3 \qquad (5)$$

и

$$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + C_2H_6. \qquad (6)$$

Из сказанного ясно, что дегидрогенизация этана, связанная с увеличением числа молей, может происходить лишь в незначительной степени, и измеряемый прирост давления в основном будет связан с распадом инициирующей добавки:

$$CH_3N = NCH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2. \qquad (7)$$

Действительно, в наших опытах не удавалось наблюдать инициирующего действия азометана на распад этана при 500°С, изучаемого в статической системе с применением мембранного манометра для измерения давлений. В ранней работе Экольса и Пиза [5] также было найдено, что при 425°С окись этилена не инициирует распада этана. В свете этого обсуждения и опытных данных кажутся сомнительными положительные результаты некоторых авторов по инициированию распада этана [6]. Во всяком случае, для объяснения положительных результатов инициирования распада этана $Hg(CH_3)_2$ пришлось бы допустить различную активность CH_3-

радикалов, получаемых из различных соединений, или еще какие-либо дополнительные предположения.

Инициирование крекинга пропана. В случае пропана атака метил-радикалов, поставляемых инициирующей добавкой, в основном направляется по вторичной С—Н связи, так как она на 8—10 ккал менее прочна, чем С—Н связь в этане. В результате будет образовываться изопропил-радикал.

$$\dot{C}H_3 + CH_3CH_2CH_3 \rightleftarrows CH_4 + CH_3\dot{C}HCH_3. \quad (8)$$

Энергия активации реакции (8) равна 8,7 ккал [7] и стерический фактор — порядка 10^{-5}. Дальнейшее развитие цепи связано с распадом $CH_3\dot{C}HCH_3$-радикала:

$$CH_3\dot{C}HCH_3 \rightleftarrows C_3H_6 + H. \quad (9)$$

Однако реакция (9) потребует энергии в 40 ккал, и для нее равновесие сильно смещено влево ($K_p \approx 10^{-6,3}$ при 640°K). Этот путь развития цепи при более низких температурах является трудным, так как изопропил-радикал весьма устойчив, а взаимодействие изопропил-радикала с пропаном ничего не изменяет. Однако в отличие от этил-радикала для изопропил-радикала возможна изомеризация (межмолекулярным или даже внутримолекулярным путем) в пропил-радикал, что значительно облегчит развитие цепи. Действительно, реакция изомеризации:

$$CH_3\dot{C}HCH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2\dot{C}H_2 \quad (10)$$

потребует энергии активации всего 13 ккал [8], а реакция распада пропил-радикала

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \rightleftarrows C_2H_4 + \dot{C}H_3, \quad (11)$$

потребует энергии активации порядка 20 ккал. При низких температурах развитие процесса через реакции (10) и (11) является более выгодным, чем посредством реакции (9). В связи с тем, что развитие цепей пойдет путем реакций (10) и (11), принципиально возможна еще одна особенность, а именно: S-образный характер кривой накопления продуктов во времени, обусловленный тем, что CH_3-радикалы появляются не сразу, а через стадию изомеризации, протекающую с конечной скоростью. При некотором соотношении констант скоростей возможен период индукции, т. е. образование продуктов с начальным ускорением, столь типичным для последовательных реакций вообще. Однако практически период индукции может быть выражен слабо или совсем не выражен, что, как известно, зависит от отношения констант скоростей реакций (10) и (11). Следовательно, инициирование пропана по сравнению с этаном облегчено благодаря меньшей прочности вторичной С—Н связи и главным образом вследствие возможности изомеризации изопропильного радикала в пропильный.

Результаты опытов по инициированию крекинга пропана добавками азометана находятся в качественном согласии с приведенным обсуждением, и кривые зависимости процента распада от времени, полученные по приростам давления в реакторе, имеют слегка S-образный характер [1].

Инициирование крекинга изобутана. Взаимодействие CH_3-радикалов, поставляемых инициирующей добавкой, с изобутаном еще более облегчено по месту третичной С—Н связи, энергия которой — порядка 84—86 ккал [8]. Реакция

$$\dot{C}H_3 + (CH_3)_3CH \rightleftarrows CH_4 + (CH_3)_3\dot{C} \quad (12)$$

характеризуется энергией активации 7,7 ккал [7] и стерическим фактором порядка $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ [3]. Возникающий третичный изобутил-радикал весьма устойчив относительно распада

$$(CH_3)_3\dot{C} \rightleftarrows \text{изо-}C_4H_8 + H \quad (13)$$

(аспад третичного изобутил-радикала требует энергии ~ 42 ккал [7] $K_p \approx 10^{-8}$). Поэтому развитие цепи путем реакции (13) при низких темпе-атурах является довольно затруднительным. Более выгодным путем раз-ития цепи в этих условиях является опять-таки продолжение ее посред-твом изомеризации третичного изобутил-радикала в изобутильный ра-дикал путем столкновений с молекулой изобутана

$$\text{изо-}C_4H_{10} + (CH_3)_3\dot{C} \rightleftarrows \dot{C}H_2CH(CH_3)_2 + \text{изо-}C_4H_{10}. \quad (14)$$

еакция (14) должна потребовать энергии не более 20—25 ккал. Изобутил-адикал распадается с освобождением CH_3-радикала

$$\dot{C}H_2CH(CH_3)_2 \rightleftarrows C_3H_6 + \dot{C}H_3, \quad (15)$$

распад потребует энергии всего лишь порядка 18 ккал. Возможность азвития цепей в случае изобутана облегчается еще и тем, что прохожде-ие реакции

$$\dot{C}H_3 + CH_3CH(CH_3)_2 \rightleftarrows CH_4 + (CH_3)_2CH\dot{C}H_2 \quad (16)$$

есколько более вероятно, чем аналогичной реакции метильного радикала пропаном. CH_3-радикалы могут перехватываться азометаном, как и в редшествующих случаях, по реакции (II) или (III).

Из вышесказанного ясно, что в случае изобутана инициирование будет олее эффективным, чем в случае пропана, что и подтверждается экспери-ментальными данными [1].

Инициирование крекинга бутана. Инициирование случае бутана должно иметь место вследствие реакций:

$$\dot{C}H_3 + C_4H_{10} \rightleftarrows CH_4 + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \quad (17)$$

или

$$\dot{C}H_3 + C_4H_{10} \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}H_2(CH_2)_2CH_3, \quad (18)$$

результате которых возникают бутил-радикалы, способные при низких емпературах без предварительной изомеризации отщеплять CH_3- или C_2H_5-радикалы. Реакция (18) более благоприятна, чем в случае этана, так ак энергия первичной С—Н связи в бутане равна 94 ккал. В опытах М. Б. Неймана и сотрудников [10] по инициированию бутана диэтилпере-кисью отрицательный результат был обусловлен слишком быстрым взрывным характером распада перекиси в условиях опытов. Благодаря этому создавались слишком большие концентрации C_2H_5-радикалов, ус-левавших рекомбинировать с образованием бутана или диспропорциони-ровать, доставляя этилен и этан. Если же распад инициирующей добавки роисходит достаточно медленно, то концентрация радикалов будет низ-кой, и реакции их с окружающими молекулами будут преобладать, что имело место в наших опытах с азометаном и бутаном, в которых иници-рование дало положительные результаты.

Бутил- и изобутил-радикалы сравнительно легко распадаются по реак-циям:

$$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \rightleftarrows C_3H_6 + \dot{C}H_3 \quad (19)$$

и

$$CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2 \rightleftarrows C_2H_4 + \dot{C}_2H_5, \quad (20)$$

которые требуют энергий 29 и 25,7 ккал, соответственно [7]. Как и в преж-них случаях, лимитировать развитие цепи может сам азометан, молекулы которого перехватывают CH_3-радикалы, а также стенки и продукты рас-пада.

Вышеизложенное приводит к заключению, что инициирующие добавки должны вызывать распад пропана и бутанов и не оказывать действия или

оказывать слабое действие на этап, что, как уже отмечалось, хорошо подтверждается нашими опытами.

Теперь перейдем к рассмотрению кинетики и механизма инициирования с количественной стороны. Опираясь на предыдущие соображения, можно различать два возможных механизма инициирования крекинга углеводородов: 1) механизм, включающий изомеризацию радикалов, образующихся в результате взаимодействия CH_3-радикалов с углеводородом; 2) механизм, не включающий реакций изомеризации радикалов. Соответственно этому кинетические уравнения для скорости крекинга углеводорода в присутствии инициирующей добавки будут несколько различны, хотя и однотипны.

Сначала разберем схему, в которой учитываются изомеризация радикалов и двойная функция инициирующей добавки, действующей в качестве допора радикалов, когда добавка распадается, и в то же время сами по себе молекулы добавки выступают в качестве акцептора радикалов, замедляющего развитие цепей.

Предположим следующую общую схему инициирования углеводорода в присутствии инициирующей добавки (на примере изобутана и азометана):

$$M_{\text{иниц}} \overset{k_1}{\rightleftarrows} \dot{R}_1 + \dot{R}_2; \tag{21}$$

$$\dot{R}_1 + M_{\text{угл}} \overset{k_2}{\rightleftarrows} R_1H + \dot{R}_3; \tag{22}$$

$$\dot{R}_3 \overset{k_3}{\rightleftarrows} \dot{R}_3'; \tag{23}$$

$$\dot{R}_3 \overset{k_4}{\rightleftarrows} M_{\text{непр1}} + \dot{R}_4; \tag{24}$$

$$\dot{R}_3' \overset{k_5}{\rightleftarrows} M_{\text{непр2}} + \dot{R}_1; \tag{25}$$

$$\dot{R}_1 + M_{\text{иниц}} \overset{k_6}{\rightleftarrows} R_1H + R_5; \tag{26}$$

$$\dot{R}_1 + \text{стенка} \overset{k_7}{\rightarrow} \text{адсорбат}; \tag{27}$$

$$\dot{R}_1 + \dot{R}_1 \overset{k_8}{\rightarrow} (\dot{R}_1)_2. \tag{28}$$

В этой схеме $M_{\text{иниц}}$, $M_{\text{угл}}$, $M_{\text{непр}}$ — молекулы инициатора, углеводорода и непредельные молекулы продуктов, $\dot{R}_1$ — $\dot{C}H_3$-радикалы.

В последующем будем пренебрегать квадратичным обрывом радикалов, и поэтому реакция (28) в уравнения не войдет. Для скорости изменения концентраций углеводорода и радикалов из приведенной схемы следует система дифференциальных уравнений, которые для радикалов, согласно методу стационарных концентраций, превращаются в алгебраические уравнения

$$\frac{d(M_{\text{угл}})}{dt} = k_2(\dot{R}_1)(M_{\text{угл}}); \tag{29}$$

$$\frac{d(\dot{R}_1)}{dt} = k_1(M_{\text{иниц}}) - k_2(\dot{R}_1)(M_{\text{угл}}) + k_5(\dot{R}_3') - k_6(\dot{R}_1)(M_{\text{иниц}}) - k_7(\dot{R}_1 = 0,$$

$$\frac{d(\dot{R}_3')}{dt} = k_3(\dot{R}_3) - k_5(\dot{R}_3') = 0, \tag{30}$$

$$\frac{d(R_3)}{dt} = k_2(\dot{R}_1)(M_{\text{угл}}) - k_3(\dot{R}_3) - k_4(\dot{R}_3) = 0.$$

Решая уравнение (30), получаем для концентрации радикалов выражения

$$(\dot{R}_1) = \frac{k_1 (M_{инич})}{\frac{k_2 k_3}{k_3 + k_4} \frac{(M_{угл})}{} \left\{ \frac{k_2}{k_5} (M_{угл}) - 1 \right\} + k_6 (M_{инич}) + k_7},$$

$$(\dot{R}_3') = \frac{k_2 k_3 (M_{угл})}{k_5 (k_3 + k_4)} (\dot{R}_1) \text{ и } (\dot{R}_3) = \frac{k_2 (M_{угл})}{k_3 + k_4} (\dot{R}_1). \tag{31}$$

Подставляя $(\dot{R}_1)$ в (29) для скорости инициирования распада углеводорода, имеем

$$-\frac{d (M_{угл})}{dt} = \frac{k_1 (M_{инич})}{\frac{k_3}{k_3 + k_4} \cdot \left\{ \frac{k_2}{k_5} (M_{угл}) - 1 \right\} + \frac{k_7}{k_2} \frac{1}{(M_{угл})} + \frac{k_6}{k_2} \frac{(M_{инич})}{(M_{угл})}}. \tag{32}$$

Если $(M_{угл})$ сохраняется в опытах постоянной, то (32) преобразуется к виду

$$-\frac{d (M_{угл})}{dt} = \frac{k_1 (M_{инич})}{a + b (M_{инич})}, \tag{33}$$

в котором

$$a = \frac{k_3}{k_3 + k_4} \cdot \left\{ \frac{k_2}{k_5} (M_{угл}) - 1 \right\} + \frac{k_7}{k_2 (M_{угл})} \text{ и } b = \frac{k_6}{k_2 (M_{угл})};$$

отношение

$$\frac{a}{b} = \frac{k_2 k_3 (M_{угл})}{k_6 (k_3 + k_4)} \left\{ \frac{k_2}{k_5} (M_{угл}) - 1 \right\} + \frac{k_7}{k_6}.$$

Уравнение (33) показывает, что в области, где $a \gg b$ $(M_{инич})$, т. е. при малых величинах концентраций инициирующей добавки, скорость распада углеводорода линейно зависит от $M_{инич}$ в соответствии с тем, что наблюдали мы в опытах по инициированию изобутана и пропана [1].

В области, где $a \ll b$ $(M_{инич})$, т. е. при достаточно больших концентрациях инициирующей добавки $\left[(M_{инич}) \geqslant \frac{a}{b} \right]$, скорость инициированного распада углеводорода достигает предела (при данной концентрации углеводорода) и не зависит от дальнейшего увеличения инициирующей добавки. В промежуточной области значений $M_{инич}$ скорость распада углеводорода определяется гиперболической зависимостью (33). Мы располагаем пока результатами опытов по влиянию малых концентраций инициирующей добавки, далеких от области насыщения, и поэтому этот вывод надлежит еще проверить экспериментально *.

Кроме того, кинетика изменения самой инициирующей добавки, согласно схеме, определяется уравнением

$$-\frac{d (M_{инич})}{dt} = k_1 (M_{инич}) + k_6 (\dot{R}_1) (M_{инич}). \tag{34}$$

---

* Расчет показывает, что линейная зависимость скорости инициированного распада должна иметь место в области $\frac{(M_{инич})}{(M_{угл})} \leqslant 5 \cdot 10^{-2}$, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Подставляя (R_1) в (34), получаем для скорости изменения инициатора

$$-\frac{d(M_{иниц})}{dt} = k_1(M_{иниц})\left\{1 + \frac{k_6(M_{иниц})}{a_1 + b_1(M_{иниц})}\right\}, \tag{35}$$

в котором $b_1 = k_6$ и $a_1 = k_7 + \frac{k_2 k_3 (M_{угл})}{k_3 + k_4} \cdot \left\{\frac{k_2}{k_5}(M_{угл}) - 1\right\}$.

После интегрирования (35) имеем закон изменения $M_{иниц}$ со временем

$$\left[\frac{M_{иниц}}{(M_{иниц})_0}\right]^2 \frac{a_1 + 2k_6(M_{иниц\,0})}{a_1 + 2k_6(M_{иниц})} = e^{-2k_1 t}. \tag{36}$$

Постоянные a, b, a_1 и b_1 могут быть вычислены по величинам констант скорости соответствующих реакций. Поскольку рассматривался стационарный вариант для схемы, то естественно, что ход изменения со временем накопляющегося промежуточного продукта (радикалов $\dot{R}_3'$) не отражен здесь. Вопрос о законе изменения $M_{угл}$ со временем, при заданной концентрации $M_{иниц}$, может быть решен путем интегрирования уравнения (33), в котором $M_{угл}$ является уже переменной, а $M_{иниц}$ — параметром в начале распада или изменяющейся по уравнению (35) в процессе распада.

Другой более простой механизм инициирования передается схемой, не содержащей реакций изомеризации (как это, повидимому, имеет место в случае бутана):

$$M_{иниц} \overset{k_1}{\rightleftarrows} \dot{R}_1 + \dot{R}_2; \tag{37}$$

$$\dot{R}_1 + M_{угл} \overset{k_2}{\rightleftarrows} \dot{R}_1H + \dot{R}_3; \tag{38}$$

$$\dot{R}_3 \overset{k_3}{\rightleftarrows} M_{непр} + \dot{R}_1; \tag{39}$$

$$\dot{R}_1 + M_{иниц} \overset{k_4}{\rightleftarrows} R_1H + \dot{R}_4; \tag{40}$$

$$\dot{R}_1 + \text{стенка} \overset{k_5}{\rightarrow} \text{адсорбат}; \tag{41}$$

$$2\dot{R}_1 \rightarrow (\dot{R}_1)_2. \tag{42}$$

Попрежнему пренебрегаем квадратичным обрывом. Концентрации радикалов определяются уравнениями:

$$\frac{d(\dot{R}_1)}{dt} = k_1(M_{иниц}) - k_2(\dot{R}_1)(M_{угл}) + k_3(\dot{R}_3) -$$

$$- k_4(\dot{R}_1)(M_{иниц}) - k_5(\dot{R}_1) = 0;$$

$$\frac{d(\dot{R}_3)}{dt} = k_2(\dot{R}_1)(M_{угл}) - k_3(\dot{R}_3) = 0. \tag{43}$$

Для концентраций радикалов ($\dot{R}_1$) и ($\dot{R}_3$) получаются выражения:

$$(\dot{R}_3) = \frac{k_2(M_{угл})}{k_3}(\dot{R}_1),$$

$$(\dot{R}_1) = \frac{k_1(M_{иниц})}{k_5 + k_4(M_{иниц})}. \tag{44}$$

В результате подстановки (44) в уравнение (29) приходим к уравнению:

$$\frac{-d(M_{угл})}{dt} = \frac{k_1 k_2 (M_{иниц})(M_{угл})}{k_5 + k_4(M_{иниц})}. \tag{45}$$

Уравнение (45) совершенно аналогично полученному ранее и приводит к тем же заключениям, что и уравнение (33).

Скорость изменения самого инициатора в этом случае выразится уравнением:

$$\frac{-d(\text{М}_{\text{иниц}})}{dt} = k_1(\text{М}_{\text{иниц}})\left\{1 + \frac{k_4(\text{М}_{\text{иниц}})}{k_5 + k_4(\text{М}_{\text{иниц}})}\right\}. \tag{46}$$

Решение (46) приводит к зависимости

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 \frac{k_5 + 2k_4x_0}{k_5 + 2k_4x} = e^{-2k_1t}, \tag{47}$$

в которой $x = \text{М}_{\text{иниц}}$ и $x_0 = (\text{М}_{\text{иниц}})_0$ при $t = 0$. Для начальных моментов реакции x близко к x_0. Получаем монозакон

$$x \approx x_0 e^{-k_1t}. \tag{48}$$

Если обратиться теперь к кривым распада для изобутана или пропана, то для различных добавок, но при одинаковом давлении углеводорода, они характеризуются тем, что в каждом случае достигается постоянный процент распада, т. е. зависимость от времени приблизительно может быть передана уравнением

$$y = \frac{\alpha_1 t}{\beta_1 + \gamma_1 t}, \tag{49}$$

а скорость изменения процента распада со временем — уравнением:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\alpha_1\beta_1}{(\beta_1 + \gamma_1 t)^2}, \tag{50}$$

из которого ясно, что она будет довольно быстро падать со временем, приближаясь к нулю по затухающему закону вида:

$$\frac{dy}{dt} = w = w_0 e^{-rt}. \tag{51}$$

Полное решение вопроса о кривых «процент инициированного распада — время» может быть получено на основании интегрирования уравнения (33) с учетом (47).

Подставив в уравнение (33) решение (46) в виде (48), приходим к уравнению:

$$\frac{-d(\text{М}_{\text{угл}})}{dt} = \frac{k_1k_2x_0e^{-k_1t}(\text{М}_{\text{угл}})}{k_5 + k_4x_0e^{-k_1t}}, \tag{52}$$

которое после интегрирования дает закон изменения концентрации углеводорода со временем вида

$$\frac{(\text{М}_{\text{угл}})}{(\text{М}_{\text{угл}})_0} = \left(\frac{k_5 + k_4x_0e^{-k_1t}}{k_5 + k_4x_0}\right)^{k_2/k_4}. \tag{53}$$

Из уравнения (53) следует, что с увеличением времени отношение $\text{М}_{\text{угл}}/(\text{М}_{\text{угл}})_0$ стремится к постоянному значению, что мы и наблюдаем в действительности для изменения процента распада с увеличением времени [1]. Следует добавить, что k_2 и k_4 должны быть близкими по значению и $k_2/k_4 \approx 1$. При малых процентах распада x уравнение (53) можно пред-

ставить в виде

$$x = \frac{k_2 x_0}{k_5 + k_4 x_0}\left(1 - e^{-k_1 t}\right) = \frac{k_2 \gamma}{\frac{k_5}{p_0} + {}_4\gamma}\left(1 - e^{-k_1 t}\right), \tag{54}$$

из которого при малых добавках инициатора следует линейная зависимость между процентом распада и процентом добавки γ, а при больших добавках — насыщение. Наконец, возможный S-образный характер кривой инициированного распада можно получить, если учитывать дифференциальное уравнение для изменения $\dot{R}_1$, учитывая, что в результате изомеризации $\dot{R}_1$ может накопляться во времени.

В последующих статьях мы применим обсужденный здесь механизм и выведенные кинетические соотношения к конкретным случаям инициирования бутана добавками азометана и ускорения распада различных углеводородов добавками тетраметилэтилена.

ВЫВОДЫ

1. Предложен механизм инициирования крекинга углеводородов, основанный на представлении о том, что инициирующая добавка не только ускоряет, но и замедляет распад, а реакции изомеризации некоторых радикалов имеют значение для развития цепей инициированного крекинга. Этот механизм позволяет объяснить наблюдаемые особенности кинетических кривых инициированного распада [1].

2. На основании предположения о двоякой роли инициирующей добавки и о значении реакций изомеризации радикалов выведено кинетическое уравнение для скорости инициированного крекинга углеводородов и проведено интегрирование его с учетом изменения инициирующей добавки.

3. Показано, что в области малых добавок инициатора скорость инициированного крекинга углеводорода линейно возрастает с увеличением относительной концентрации инициирующей добавки.

4. Показано, что в области больших добавок инициатора скорость инициированного крекинга стремится к пределу и в ускоряющем действии инициирующей добавки наступает предел, аналогичный явлению насыщения, с которым приходится сталкиваться в явлениях торможения.

5. В области промежуточных концентраций инициатора скорость инициированного крекинга растет с увеличением относительной начальной концентрации инициирующей добавки по гиперболическому закону.

6. Процент распада углеводорода при заданной относительной концентрации инициирующей добавки стремится к постоянной величине, которая зависит от относительной начальной концентрации инициирующей добавки и отношения констант скорости реакций развития цепи и ее обрыва на молекулах инициатора.

7. Выведено уравнение для скорости изменения концентрации инициирующей добавки с учетом того, что последняя выполняет двоякие функции, и получено его решение.

8. Показано, что при малых процентах распада кинетическое уравнение для инициирующей добавки переходит в закон мономолекулярной реакции.

9. Указано на относительно более важное значение реакций изомеризации при температурах инициирования, которые могут облегчать развитие цепей и обусловить направленный характер инициированного крекинга в отношении продуктов.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
27.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович и В. В. Татаринцев, ДАН, 99, 1049, 1954.
2. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 18, 1097, 1950.
3. А. Д. Степухович, Усп. химии, 25, 3, 1956.
4. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 2088, 1954.
5. L. S. Echols a, R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1317, 1936.
6. D. V. Sickman, F. O. Rice, Journ. Chem. Phys., 4, 608, 1936.
7. В. В. Воеводский, Проблемы механизма органических реакций, Изд-во АН УССР, 1954, стр. 58.
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1954.
9. M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75, 1950.
10. З. К. Майзус, В. Г. Маркович, М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 23, 1187, 1949.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА БРОМА МЕЖДУ БРОМИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИМИ БРОМОПРОИЗВОДНЫМИ

Ан. Н. Несмеянов, В. Я. Кабанов, Ю. П. Трусов и М. М. Привалова

Изучение изотопного обмена приобретает в современной химии все большее значение. Изотопный обмен происходит со скоростью, зависящей от природы веществ, обменивающихся атомами, и физико-химических условий его проведения. Обычно чем прочнее соединение, тем менее подвижны в нем атомы и тем труднее происходит обмен. Однако при изучении изотопного обмена в комплексных соединениях был обнаружен интересный случай, когда обменная способность возрастала с возрастанием термодинамической прочности соединений [1]. Так, в системе $[PtX_4]^{2-} + X^-$, где X = Cl, Br, J, CN, скорость обмена возрастает в порядке Cl<Br<<J<CN, в том же порядке возрастает и прочность комплексов. Интересные и важные результаты были получены при изучении изотопного обмена различных органических насыщенных соединений и свободных радикалов с дейтерием [2,3].

Механизм изотопного обмена, как и механизм обычных химических реакций, может быть различным в зависимости от природы веществ и физико-химических условий. Так, обмен брома между бромидами элементов и броморганическими производными может протекать следующим путем.

1. Обмен через образование промежуточного комплекса из бромида элемента и броморганического производного.

2. Обмен через предварительную электролитическую диссоциацию (частичную или полную) одного из компонентов или обоих вместе.

3. Радикальный механизм, т. е. обмен через предварительную диссоциацию вещества на свободные атомы и радикалы.

4. Обмен по типу молекула — молекула без предварительной ассоциации или диссоциации.

В действительности в большей или меньшей степени имеет место конкуренция между несколькими механизмами.

Как при наличии, так и при отсутствии постороннего растворителя по своей способности к обмену брома с броморганическими соединениями выделяется бромистый алюминий [4]. Обмен, как правило, заканчивается в течение нескольких минут. Эта обменная способность практически используется для перевода радиоактивного брома из одного органического соединения в другое, если между ними непосредственно обмен брома не наблюдается [4]. Обмен брома между некоторыми органическими бромидами и бромидами сурьмы, олова, золота, индия проходит легко. При комнатной температуре обмен заканчивается, как правило, за несколько десятков минут или несколько часов. Так, между бромидом сурьмы и третичным бромистым бутилом обмен заканчивается в течение 30 мин., с дибромэтаном трехбромистая сурьма не обменивает брома, а относительно обмена брома между трехбромистой сурьмой и бромистым этилом данные противоречивы. Еще более медленно и с еще меньшим числом бром-

органических соединений обмениваются бромиды бария, цинка, ртути и, наконец, между бромидами лития, натрия, кальция и броморганическими соединениями обмен брома в системах, изучавшихся Фейброзером, не был обнаружен [5].

Хотя имеющиеся данные весьма малочисленны, все же можно отметить, что способность к обмену брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными в отсутствие растворителя тем больше, чем менее полярен бромид элемента и чем более он склонен к комплексообразованию с броморганическими соединениями. Легче всего обмен идет с броморганическими производными, содержащими подвижные, например, третичные атомы брома. Ароматические бромиды обмениваются значительно труднее алифатических.

В серии работ Сегдена изучался обмен брома между бромистым литием и бромистыми алкилами в разных растворителях [6—9].

Было показано, что обмен идет по ионно-молекулярному механизму через диссоциацию бромида лития, энергия активации 17—22 ккал/моль, с увеличением длины и числа разветвлений углеродной цепи броморганического соединения энергия активации увеличивается; с увеличением полярности растворителя сильно уменьшается эффективное сечение столкновения и немного уменьшается энергия активации.

Систематические исследования обмена ионов и атомов галоидов, проводимые М. Б. Нейманом с сотрудниками [10—14], показали, что обмен может протекать по ионному механизму через диссоциацию галогенида элемента, галоидорганического соединения или обоих вместе, а также по радикальному механизму через атомы галоидов по цепной реакции:

$$RX + \check{X}^- \rightarrow R^- + \check{X}_2,$$

$$R^- + \check{X}_2 \rightarrow R\check{X} + X^-.$$

В полярных растворителях обмен происходит преимущественно по ионно-молекулярному механизму через диссоциацию бромида элемента с энергией активации 15—25 ккал/моль. В циклогексане обмен галоидоалкилов с молекулами галоидов происходит по радикальному механизму. В системе $CBr_4 + \check{Br}^-$ обмен происходит главным образом через диссоциацию четырехбромистого углерода [15].

Относительно обмена брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными в газовой фазе в литературе указаний нет.

Выше приведены лишь некоторые данные, касающиеся изотопного обмена брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными.

Более полные данные относительно изотопного обмена брома можно найти в соответствующих обзорах [2, 4, 16, 17].

Целью настоящей работы было изучение механизма изотопного обмена брома между бромидами некоторых элементов и органическими бромопроизводными. На основании этого мы надеялись провести оценку прочности связи брома в бромидах элементов. Изучалась скорость обмена в зависимости от полярности растворителя, электропроводности бромида элемента и присутствия в растворе посторонних веществ. Исследовался обмен брома между NaBr, RbBr, $CaBr_2$, $BaBr_2$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$, $SbBr_3$, с одной стороны, и н.бромистым бутилом, с другой стороны. Несколько опытов было проведено с бромистым этилом. В качестве растворителей были взяты: абсолютный ацетон, водно-ацетоновая смесь, четыреххлористый углерод, диоксан, ацетонитрил. Была изучена также обменная способность брома в системе $SbBr_3$ — н.бромбутил без растворителя и сделана попытка изучения ее в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовались химически чистые или с маркой «ЧДА» бромиды элементов. Растворители подвергались тщательной очистке и сушке.

Радиоактивные бромиды натрия, рубидия, кальция, бария, кадмия и цинка приготовлялись путем пропускания активного бромистого водорода, получавшегося действием серной кислоты на активный бромид натрия, через водные растворы соответствующих бромидов. Исходная соль содержала Br^{82}.

Радиоактивный бромид сурьмы вначале приготовлялся путем пропускания паров активного брома через нагретую кварцевую трубку, в которой находилась трехбромистая сурьма; активный бромид сурьмы конденсировался в U-образной трубке. Полученный препарат был окрашен бромом. Для очистки он дважды перегонялся из реторты, однако окончательно освободиться от следов брома не удавалось. Впоследствии был найден новый простой способ введения активного брома в трехбромистую сурьму. Метод заключается в нагревании смеси тонкоизмельченного активного бромида натрия с трехбромистой сурьмой в колбе Вюрца, помещенной в кипящую воду. При этом бромид сурьмы расплавлялся (т. пл. 96,6°) и происходила гетерогенная реакция обмена брома между бромистым натрием и бромистой сурьмой. После нагревания в течение нескольких часов активная трехбромистая сурьма отгонялась в токе сухого углекислого газа в насаженную на отвод колбы Вюрца пробирку с отводной трубкой. Было замечено, что обмен брома между бромидом натрия и расплавленной бромистой сурьмой тем полнее, чем тоньше измельчен бромид натрия, и увеличение времени сверх нескольких часов мало увеличивает степень обмена. Заметных изменений кристаллов бромида натрия за время контакта не наблюдается. В обмене, повидимому, участвуют атомы поверхностного слоя кристаллов бромида натрия. Этот метод может быть применен для введения активного галогена и в другие легкоплавкие галогениды. Так, радиоактивный бромистый алюминий был приготовлен нами этим же методом.

Для проведения опытов по обмену приготовлялись растворы бромидов элементов в соответствующих растворителях точно известной концентрации. Концентрация сравнительно хорошо растворимых бромидов кальция, кадмия и цинка в ацетоне определялась непосредственно титрованием азотнокислым серебром по Фаянсу (перед титрованием раствор бромида в ацетоне разбавлялся водой), в случаях, когда бромид плохо растворялся в соответствующем растворителе, его концентрация определялась радиометрически следующим образом: приготовлялся водный раствор активного бромида известной концентрации; из определенного объема этого раствора ионы брома осаждались азотнокислым серебром, и активность осадка измерялась на счетчике. Таким образом определялась удельная активность соответствующего бромида. Затем к определенному объему раствора бромида в соответствующем растворителе прибавлялся носитель —бромистый натрий, растворенный в смешивающемся растворителе, и ион брома осаждался добавлением раствора азотнокислого серебра. Зная активность данного осадка и удельную активность ионов брома, можно рассчитать концентрацию бромида в соответствующем растворителе. Все измерения активности препаратов проводились на установке «Б» с бета-счетчиком в идентичных условиях с одной и той же толщиной препарата. Растворы трехбромистой сурьмы в ацетоне и четыреххлористом углероде приготовлялись растворением точной навески активной трехбромистой сурьмы в определенном объеме растворителя.

Опыты при температурах, много меньших температур кипения растворителя (до 37° С), проводились в колбах, помещавшихся в термостат. Опыты при температурах, близких к температурам кипения растворителей, проводились в специальных приборах, аналогичных приборам, применявшимся М. Б. Нейманом [10]. Порядок работы был следующий: 100 мл раствора радиоактивного бромида вводилось в реакционный сосуд. Из реакционного сосуда 5 мл раствора выливалось в стаканчик с водным 0,1 *N* раствором азотнокислого серебра (в том случае, если растворитель не смешивался с водой, применялся спиртовой или ацетоновый раствор азотнокислого серебра), в этот же стаканчик добавлялся носитель в виде водного раствора бромистого натрия или ацетонового раствора бромистого кадмия так, чтобы вес осадка бромида серебра был примерно 50 мг. Осадок бромистого серебра фильтровался, тщательно промывался водой и ацетоном, высушивался, заклеивался, помещался в конверт из кальки, и в таком виде его активность измерялась на счетчике. Приготовленный таким образом образец служил в качестве «свидетеля». Реакционный сосуд с оставшимися 95 мл раствора помещался в термостат либо обогревался парами кипящих жидкостей, находившихся во внешнем сосуде с обратным холодильником (эфира 34°, ацетона 55,5°, четыреххлористого углерода 76.8°, воды 100°). Через 30 мин. после начала нагревания в реакционный сосуд в точно фиксируемый момент времени вводилось 5 мл раствора броморганического соединения, приготовленного растворением определенной навески его в соответствующем растворителе. При расчете концентрации в случае необходимости вводилась поправка на тепловое расширение жидкости. Через определенные промежутки времени из реакционного сосуда через холодильник отсасывалось 5 мл жидкости и спускалось в стаканчик, содержащий раствор азотнокислого серебра.

Проба с осадком бромистого серебра содержала избыток азотнокислого серебра, к ней добавлялся носитель, раствор бромистого натрия или кадмия так, чтобы вес

осадка бромистого серебра был примерно 50 мг, т. е. примерно равнялся по весу осадку «свидетеля». Поправка на самопоглощение при измерении на счетчике не вводилась. Полученный осадок перемешивался, фильтровался через плотный фильтр на воронке Бюхнера, тщательно промывался на фильтре водой и ацетоном для удаления следов броморганического соединения, после чего его активность измерялась аналогично «свидетелю».

Контрольные опыты показали, что за время обработки пробы заметного обмена между осадком бромистого серебра и бромбутилом не происходит. Несколько опытов было проведено так, что органическая часть пробы, содержащая н.бромбутил, гидролизовалась длительным нагреванием с металлическим натрием, и бром осаждался азотнокислым серебром. При этом сумма активностей брома в н.бромбутиле и неорганическом бромиде совпадала с активностью «свидетеля». В дальнейших опытах гидролиз не производился, активность броморганического соединения рассчитывалась по разнице между активностью «свидетеля» и неорганического бромида. Константы скорости рассчитывались по уравнению

$$k = -\frac{2{,}3}{(a+b)\,t}\lg\left[1-\frac{x}{c}\left(1+\frac{b}{a}\right)\right], \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; a — концентрация броморганического соединения; b — концентрация бромида элемента; c—активность «свидетеля»; t — время; x — активность броморганического соединения.

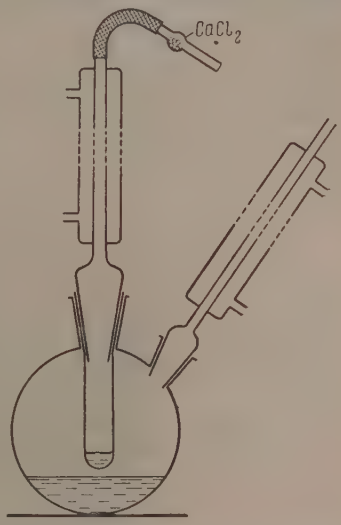


Рис. 1. Прибор для изучения изотопного обмена в отсутствие растворителя при температуре паров кипящей жидкости

Опыты в отсутствие растворителя проводились следующим образом: в несколько реакционных сосудов помещались равные количества трехбромистой сурьмы и приливались равные количества н. бромбутила. В каждом сосуде реакционная смесь выдерживалась определенное время при определенной температуре. Опыты при температуре 37,2° производились в пробирках с притертой пробкой, помещенных в термостат. Опыты при 100° (в парах кипящей воды) производились в специальных приборах (рис. 1). Для введения в каждый реакционный сосуд одинаковых количеств трехбромистой сурьмы точная навеска бромида сурьмы растворялась в абсолютном хлороформе в мерной колбе. Равные порции этого раствора вливались в реакционные сосуды, и хлороформ отгонялся в вакууме при легком нагревании над песчаной баней. При этом сосуд был закрыт пробкой с трехходовым краном, к одному из отводов которого подводился вакуум, к другому — сухой углекислый газ, так что внутренность сосуда могла продуваться углекислым газом. После испарения хлороформа в реакционный сосуд приливался н.-бромбутил, и сосуд ставился в рабочее положение. Этот момент времени фиксировался.

Через соответствующие промежутки времени содержимое каждого сосуда при помощи абсолютного ацетона количественно переносилось в мерную колбу, и объем раствора доводился ацетоном до 50 мл. Из полученного ацетонного раствора отбиралась аликвотная часть (5, 10 или 15 мл), шедшая для приготовления образца для измерения активности. Образец приготовлялся осаждением брома водным раствором азотнокислого серебра и обрабатывался вышеописанным способом. Для сравнения из исходного раствора бромистой сурьмы в хлороформе приготовлялся «свидетель» осаждением бромистого серебра спиртовым раствором азотнокислого серебра.

Опыты по изотопному обмену в системах активная трехбромистая сурьма — нормальный бромбутил и активная трехбромистая сурьма — дибромэтан в газовой фазе проводились в ампулах из молибденового стекла, помещавшихся в стальные гильзы, которые, в свою очередь, помещались в гнезда специальной электропечи. Введение в ампулы равных количеств трехбромистой сурьмы и анализ смеси после опыта производились так же, как и в опытах по изучению обмена в отсутствие растворителя. Для контроля полноты испарения смеси один опыт всегда проводился при той же температуре параллельно в ампуле из молибденового стекла в трубчатой печи, так что наблюдение за испарением можно было вести визуально.

К сожалению, точных результатов получить не удалось вследствие частичного разложения смеси веществ при температуре опытов (350°). Смесь, содержащая дибромэтан, разлагалась сильнее, чем смесь, содержащая бромбутил. В отдельности ни одно из перечисленных веществ не разлагалось при указанной температуре.

Активность после опыта обнаруживалась и в органической части пробы, что было

доказано ее гидролизом путем кипячения с концентрированным раствором едкого натра и измерением активности брома в ней. Однако сумма активностей обеих частей была всегда равна лишь 40—45% активности «свидетеля».

Соотношение активностей неорганической и органической части при этом не изменялось.

На рис. 2—6 представлены кинетические кривые реакций обмена различных бромидов с н.бромбутилом; энергии активации вычислялись по уравнению Аррениуса методом наименьших квадратов. Графики функций $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, ввиду их схожести, представлены не для всех реакций. В качестве примера дается график данной функции для обмена бромистого натрия с н. бромбутилом в ацетонитриле (рис. 7). Как видно, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию.

Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 2—7.

Таблица 1

Обмен брома между бромидами элементов и н.бромбутилом

Бромид элемента	Растворитель	Концентрация бромида элемента моль/л	Концентрация бромбутила моль/л	°C	Константа скорости реакции $\frac{л}{моль\ мин.}$	Энергия активации ккал/моль
NaBr	Ацетон (абс.)	0,00023	0,0071	27	0,02	
		0,00023	0,0071	40	0,06	
		0,00023	0,0071	46	0,17	
		0,00023	0,0071	55,5	0.26	18,3
	Ацетонитрил	0,00087	0,1042	23,8	0,014	
		0,00087	0,0938	37,2	0,03	
		0,00082	0,0902	50,2	0,21	
		0,00082	0,0885	80,1	2,08	20,0
RbBr	Ацетон (абс.)	0,00031	0,0063	38	0,09	
		0,00031	0,0063	45	0,15	
		0,00031	0,0063	55,5	0,33	18,1
$CaBr_2$	»	0,0029	0,0043	25	0,0192	
		0,0029	0,0043	34	0,0475	
		0,0029	0,0043	55,5	0,326	18,3
$BaBr_2$	»	0,0432	0,000092	25	0,088	
		0,0432	0,000092	34	0,266	
		0,0432	0,000092	55,5	1,48	18,3
$ZnBr_2$	»	0,011	0,306	55,5		
		0,033	0,103	55,5	Обмена нет в течение 80 час.	
		0,030	0,238	55,5		
$CdBr_2$	»	0,031	0,109	55,0	Обмена нет в течение 80 час.	
		0,021	0,238	55,0		
		0,013	0,306	55,0		
	Ацетонитрил	0,008	0,126	80,1	Обмена нет в течение 30 час.	
$SbBr_3$	Ацетон (абс.)	0,021	0,043	55,5	Обмена нет в течение 13 час.	
	Четыреххлористый углерод	0,011	0,098	76,8	Обмена нет в течение 36 час.	
	Диоксан	0,002	0,175	100	Обмена нет в течение 28 час.	
	Без растворителя	9,15	8,70	100	Обмена нет в течение 21 час.	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что энергии активации обмена брома между рядом бромидов элементов и одним и тем же органическим производным брома примерно одинаковы. Это, повидимому, объясняется тем, что в обмене участвуют ионы брома, получающиеся при диссоциации бромидов эле-

ментов, т. е. обмен идет по ионному механизму (радикальный механизм в данных условиях маловероятен) по схемам:

$$\begin{gathered} MeBr\check{r} \rightleftarrows Me^{+} + Br\check{r}^{-}, \\ Br\check{r}^{-} + RBr \rightleftarrows RBr\check{r} + Br^{-}; \end{gathered} \tag{I}$$

$$\begin{gathered} MeBr\check{r} \rightleftarrows Me^{+} + Br\check{r}^{-}, \\ RBr \rightleftarrows R^{+} + Br^{-}, \\ R^{+} + Br\check{r}^{-} \rightleftarrows RBr\check{r}. \end{gathered} \tag{II}$$

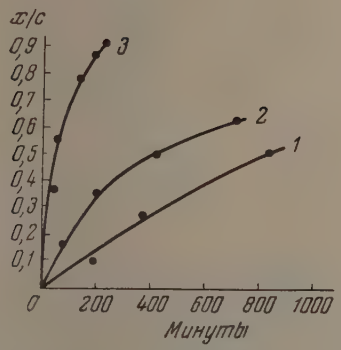


Рис. 2. Кинетические кривые обмена бромом в системе $CaBr_2$ — н.C_4H_9Br (в ацетоне): *1* — 25°; *2* — 34°; *3* — 55,5°

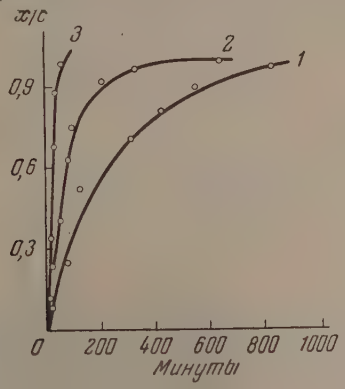


Рис. 3. Кинетические кривые обмена бромом в системе $BaBr\check{r}_2$— н. C_4H_9Br (в ацетоне): *1* — 25°; *2* — 34°; *3* — 55,5°

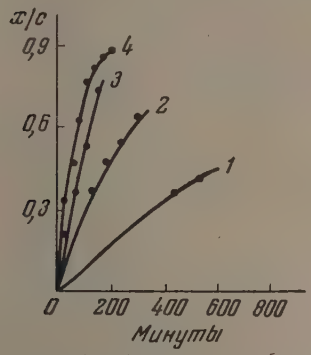


Рис. 4. Кинетические кривые обмена бромом в системе $NaBr\check{r}$— н. C_4H_9Br (в ацетоне): *1* — 27°; *2* — 40°; *3* — 45,8°; *4* — 56°

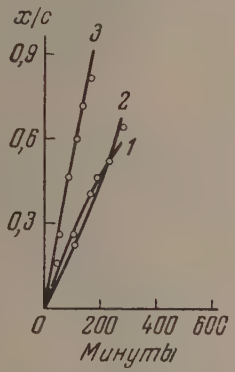


Рис. 5. Кинетические кривые обмена бромом в системе $RbBr\check{r}$ — н. C_4H_9Br (в ацетоне): *1* — 38°; *2* — 45°; *3* — 55,5°

Если обмен идет по схеме (I), то кинетическое уравнение, которому подчиняется процесс, имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha a\,(c - x) - kxb\alpha, \tag{2}$$

откуда

$$k = -\frac{2{,}3}{(a+b)\,\alpha t}\lg\left[1 - \frac{x}{c}\left(1 + \frac{b}{a}\right)\right] \tag{3}$$

где α — степень диссоциации бромида элемента, остальные обозначения те же, что и в уравнении (1), а $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$, где λ — эквивалентная электропроводность.

Следовательно, значение константы изотопного обмена, вычисленное по уравнению (1), должно уменьшаться с ростом концентрации неорганического бромида; в случае, если обмен происходит по схеме (I), постоянным должно быть отношение k/α [или k/λ, где k вычислено по уравнению (1)]. Для подтверждения этого предположения были определены константы скорости реакции обмена брома между бромидом кальция и н.бромбутилом при разных концентрациях бромистого кальция и эквивалентная электропроводность бромида кальция при этих концентрациях. Измерения электропроводности проводились по обычной схеме моста Уитстона в сосуде

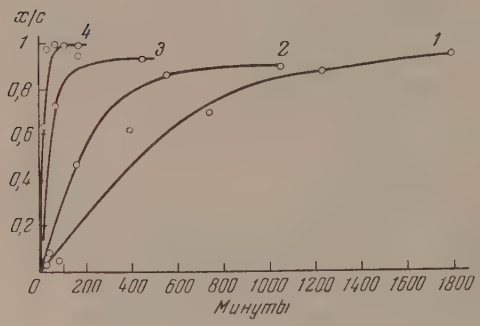


Рис. 6. Кинетические кривые обмена бромом в системе NaBr — н.C_4H_9Br (в ацетонитриле): *1* — 23,8°; *2* — 37,2°; *3* — 50,2°; *4* — 80,1°

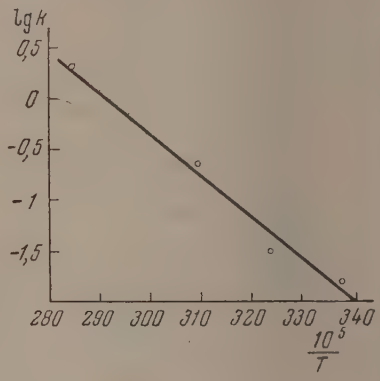


Рис. 7. Зависимость константы скорости изотопного обмена в системе NaBr — н.C_4H_9Br (в ацетонитриле) от температуры

с платиновыми электродами малой емкости. Константа сосуда определялась по дважды перекристаллизованному химически чистому хлористому калию.

Все измерения проводились при температуре 25±0,2°. В качестве нуль-инструмента был применен катодный осциллограф.

Данные по электропроводности бромидов кальция, натрия, бария, цинка и кадмия представлены в табл. 2, 3 и 6.

Как видно из табл. 2, отношение k/λ является приблизительно постоянным. Это показывает, что обмен брома между бромистым кальцием и н.бромбутилом подчиняется уравнению (3) и, следовательно, идет, в основном, по ионно-молекулярному механизму через диссоциацию бромида кальция, т. е. по схеме (I).

Ранее было показано Сегденом [6—9], что обмен брома между бромистым литием и различными бромалкилами также идет по схеме (I); убедительные доказательства такого механизма обмена бромом и иодом между некоторыми неорганическими и органическими бромидами были даны М. Б. Нейманом [11]. Обмен брома между бромидами натрия, бария, рубидия и н.бромбутилом в абсолютном ацетоне идет, вероятно, также по ионному механизму; измерения электропроводности этих бромидов показали, что в абсолютном ацетоне они являются сильными электролитами. По такому же механизму проходит и обмен бромом между н.бромбутилом и бромистым натрием в ацетонитриле.

В пользу ионного механизма обмена говорят также опыты по влиянию добавок щелочи и посторонних солей на скорость реакции обмена; последняя замедляется при добавлении щелочи или посторонней соли.

Из табл. 5 видно, что скорость обмена сильно замедляется с увеличением содержания воды в ацетоне. Эти данные также служат подтвержде-

нием того, что реакция протекает по схеме (I), т. е. по ионно-молекулярному механизму, ибо согласно теории «активного комплекса» ионно-мо-

Таблица 2

Электропроводность бромида кальция и константы скорости обмена брома между бромидом кальция и бромбутилом в абсолютном ацетоне при 25° С. Концентрация бромбутила — 0,0432 моль/л

Концентрация $CaBr_2$ моль/л	Константа скорости обмена $k \cdot 10^2$ л/моль мин.	Эквивалентная электропроводность $CaBr_2$ λ, см³/Ω	$\frac{k \cdot 10^2}{\lambda}$
0,002904	1,92	13,01	0,14
0,0004640	4,33	29,34	0,14
0,0001856	6,86	43,93	0,15
0,00002970	13,3	85,94	0,15
0,00001188	19,5	135,4	0,14

лекулярные реакции должны замедляться с увеличением диэлектрической постоянной растворителя [18], причем замедление должно быть тем сильнее, чем меньше размер реагирующих молекул; последнее также в общем подтверждается данными табл. 5. Обмен по схеме (II) в заметной степени, видимо, не протекает. Обмен через гидролитические расщепления бромалкила $RBr + OH^- \rightleftarrows ROH + Br^-$ маловероятен, поскольку скорость реакции замедляется при добавлении щелочи и с ростом содержания воды в ацетоне.

Таблица 3

Электропроводность бромидов натрия и бария в абсолютном ацетоне

Бромид	Концентрация бромида г-экв./л	Эквивалентная электропроводность λ, см³/Ω
NaBr	0,0004227	128
	0,0001690	156
	0,00006761	175
	0,00002705	192
$BaBr_2$	0,0001833	52,5
	0,0001173	64,08
	0,00007508	66,75
	0,00006006	66,89
	0,00004805	68,60
	0,00003844	69,92
	0,0000831	69,77

Таблица 4

Влияние щелочи и посторонних солей на обмен брома в системе бромистый натрий — н.бромбутил в абсолютном ацетоне при 25°С

Посторонняя примесь	Концентрация примеси в моль/л	Константа скорости л/моль мин. $k \cdot 10^3$
Отсутствует	0	35,2
KOH	0,001	5,83
$Ba(NO_3)_2$	0,0009	13,4

Обмен брома между бромидами кадмия, цинка и н.бромбутилом не был обнаружен. Это, возможно, объясняется малой степенью диссоциации вышеназванных бромидов в ацетоне, на что указывает их малая электропроводность в абсолютном ацетоне (табл. 6.)

Кроме того, доказано [19], что в водном растворе бромистого кадмия существует равновесие типа:

$$CdBr^+ \rightleftarrows CdBr_2 \rightleftarrows CdBr_3^- \rightleftarrows CdBr_4^{2-} \rightleftarrows CdBr_6^{4-},$$

понижающее концентрацию свободных ионов брома в растворе. Вполне

Таблица 5

Зависимости константы скорости обмена брома между бромидом натрия и бромалкилами от содержания воды в ацетоне при 25°С

Система	% воды в ацетоне	$k \cdot 10^5$ $\frac{л}{моль\ мин.}$	Относительное замедление	Концентрация бромалкила моль/л	Концентрация бромида натрия моль/л
Бромид натрия — н.бромбутил	0	2396	1	0,04318	0,0004227
	2	781	3,2		
	5	381	6,28		
	10	127	11,01		
	30	63	38,0		
	50	32	74,18		
Бромид натрия — бромэтил	0	1056	1	0,1116	0,0001125
	2	403	2.61		
	4	183	5,75		
	10	58	18,02		
	30	9	116,8		
	50	0,0877	11734		

возможно, что равновесие такого типа существует и в ацетоне; об этом косвенно говорят опыты, проведенные в настоящей работе: если пропустить раствор бромида кадмия в ацетоне через ионобменную смолу «МСФ», то обменноспособной оказывается примерно половина атомов кадмия, остальные, повидимому, входят в состав комплексов.

Таблица 6

Электропроводность бромистого кадмия и цинка в абсолютном ацетоне

Бромид элемента	Концентрация г-экв./л	Эквивалентная электропроводность см²/Ω	Бромид элемента	Концентрация г-экв./л	Эквивалентная электропроводность см²/Ω
$CdBr_2$	0,05621	5,531	$ZnBr_2$	0,06281	0,5556
	0,03374	5,887		0,05025	0,5610
	0,02025	6,044		0,04020	0,5689
	0,004050	6,383		0,02412	0,5937
	0,000810	6,756		0,01085	0,8523
	0,0002249	6,920		0,006513	0,9466
	0,000004498	13,08		0,002605	1,114

Следует также учитывать склонность бромидов кадмия и цинка к образованию комплексов с кислородсодержащими органическими соединениями. Существование соединения бромистого цинка с ацетоном доказано в работе И. А. Словохотовой [20]; в данной работе получены косвенные доказательства образования комплекса бромида кадмия с ацетоном, построенного по типу ансольвокислоты:

$$\left[\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C - O - CdBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]^- H^+$$

Капля раствора перманганата калия, прибавленная в раствор бромида кадмия, в ацетоне мгновенно обесцвечивается; в чистом ацетоне обесцвечивания не происходит в течение суток.

Измерение pH раствора бромида кадмия в ацетоне при помощи стеклянного электрода показывает кислую реакцию среды. (Следует, конечно, учитывать, что шкала pH в ацетоне иная, чем для воды.)

Спиртовой раствор метилового красного, прибавленный к раствору бромида кадмия, в ацетоне окрашивается в красный цвет, что указывает на кислый характер среды. Отсутствие заметного изотопного обмена между бромистым кадмием и н.бромбутилом в ацетонитриле объясняется, повидимому, малой диссоциацией бромистого кадмия в ацетонитриле, вследствие ассоциированности его молекул. Интересно, что между иодистым кадмием или иодистым цинком и н.иодбутилом в ацетонитриле обмен наблюдается [21], что, возможно, объясняется заметной диссоциацией н.иодбутила, иодистого кадмия и цинка в ацетонитриле. Отсутствие заметного обмена брома между трехбромистой сурьмой и н.бромбутилом, как в растворах, так и в собственной среде, объясняется, видимо, малой диссоциацией этих бромидов. Следует отметить, что изотопный обмен между трехбромистой сурьмой и третичным бромбутилом в отсутствие растворителя протекает со значительной скоростью [5], что Файброзер объясняет заметной склонностью третичного бромбутила к диссоциации.

Из всего вышеизложенного видно, что в изотопном обмене бромом между бромидами элементов и броморганическими производными в изучавшихся системах совершенно не принимают участия недиссоциированные молекулы бромидов элементов и обмен происходит по ионно-молекулярному механизму.

ВЫВОДЫ

1. Определены энергии активации изотопного обмена брома между бромидами натрия, рубидия, кальция и бария, с одной стороны, и н.бромбутилом, с другой стороны, в абсолютном ацетоне.

2. Определена энергия активации изотопного обмена брома между бромистым натрием и н.бромбутилом в ацетонитриле.

3. Показано, что обмен брома между бромидом кальция и н.бромбутилом подчиняется кинетическому уравнению ионно-молекулярной реакции и идет через диссоциацию бромистого кальция.

4. Показано, что добавка воды к ацетону замедляет изотопный обмен брома в системах C_2H_5Br — $NaB\check{r}$ и н.C_4H_9Br — $NaB\check{r}$, и это замедление больше для первой системы, чем для второй, что согласуется с теорией «активного комплекса» для ионно-молекулярной реакции.

5. Показано, что присутствие щелочи или нейтральной соли замедляет обмен между бромидом натрия и н.бромбутилом в абсолютном ацетоне.

6. Не обнаружен изотопный обмен брома в абсолютном ацетоне в системах: $ZnB\check{r}_2$ — н.C_4H_9Br, $CdB\check{r}_2$ — н.C_4H_9Br, $SbB\check{r}_3$ — н.C_4H_9Br при 55,0°; в ацетонитриле в системе $CdB\check{r}_2$ — н.C_4H_9Br при 80,1°; в четыреххлористом углероде в системе $SbB\check{r}_3$ — н.C_4H_9Br при 28 и 76,8°; в диоксане в системе $SbBr_3$ — н.C_4H_9Br при 76,8 и 100°; в собственной среде между трехбромистой сурьмой и н.бромбутилом, при 37,2 и 100°.

Высказано предположение, что отсутствие обмена в вышеуказанных системах объясняется малой степенью диссоциации бромидов в соответствующих растворителях, ассоциацией молекул неорганических бромидов и образованием комплексов неорганических бромидов с кислородсодержащими растворителями.

7. Показано наличие обмена брома между трехбромистой сурьмой, с одной стороны, и н.бромбутилом и бромистым этиленом — с другой, в газовой фазе.

8. Определены электропроводности бромидов натрия, кальция, бария, цинка, кадмия в абсолютном ацетоне.

9. Разработан новый метод введения брома в трехбромистую сурьму и бромистый алюминий, который может быть применен и для приготовления некоторых других активных бромидов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, А. Н. Никольская, Журн. прикл. химии, 24, 893, 1951.
2. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, М., 1952.
3. Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. химии, 23, 641, 1954.
4. Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский, Усп. химии, 7, 1503, 1938.
5. F. Feibrother, Journ. Chem. Soc., 293, 1941.
6. L. Roux, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 1279, 1939.
7. G. Elliot, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 1836, 1939.
8. L. Roux, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 586, 1945.
9. C. Evans, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 270, 1949.
10. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 75, 419, 1950.
11. М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 85, 1289, 1952.
12. М. Б. Нейман, Р. В. Проценко, ДАН, 71, 327, 1950.
13. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 92, 611, 1953.
14. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 77, 423, 1951.
15. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 273.
16. Ан. Н. Несмеянов, Радиоактивные изотопы брома и их применение. В сборнике «Радиохимия», Изд-во МГУ, 1952, стр. 159.
17. О. Майер, Р. Прествуд, Реакции изотопного обмена, В книге: Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИИЛ, М., 1954, стр. 11.
18. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948, стр. 423.
19. А. Г. Стромберг, И. Е. Быков, Журн. общ. химии, 19, 244, 1949.
20. И. А. Словохотова, Журн. физ. химии, 25, 768, 1951.
21. C. W. Hodson, C. V. Evans, C. A. Winkler, Can. Journ. Chem., 29, 60, 1951.

О ПОДАВЛЕНИИ СТРУКТУРНОГО ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ

С. И. Кричмар и В. И. Галушко

Существует ряд противоречивых взглядов на роль травления металлов в процессе электрохимической полировки. В. И. Лайнер [1] и другие высказывают мнение, что при электрополировке процессы структурного травления полностью отсутствуют. Г. С. Воздвиженский [2] считает, что травление («направленная электродекристаллизация») играет решающую роль в сглаживании поверхности. Нами [3] было показано, что необходимым условием для осуществления электрополировки является подавление различия скорости растворения разных элементов поверхности, находящихся в одинаковых геометрических условиях. В. А. Дмитриев [4] также обратил внимание на подавление структурного травления в процессе электрополировки.

Настоящая работа была поставлена с целью уточнения влияния травления на процесс электрополировки.

При изучении указанных вопросов мы исходили из следующих представлений. Поверхность чистого металла по своей электрохимической природе не однородна. В силу различных обстоятельств грани реальных кристаллов, выходящих на поверхность, химически не равноценны, поэтому потенциал поверхности изменяется при переходе от одной грани кристалла к другой. В отсутствие пассивации возникающая при соприкосновении такой поверхности с электролитом избирательная растворимость является причиной травления металла.

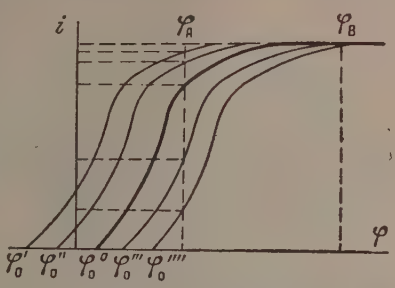


Рис. 1. Возможные вольтамперные характеристики элементов поверхности металла

В процессе анодного поведения металла при небольших плотностях тока растворению каждого элемента поверхности соответствует определенная вольтамперная характеристика (рис. 1). При этом, так как предельный ток в нашем случае обусловлен образованием непосредственно у анода насыщенного раствора продуктов реакции, величина предельного тока для различных элементов поверхности должна быть одинакова. Таким образом при плотностях тока на аноде ниже предельной, плотности тока на различных участках различны, что приводит к травлению поверхности. Наоборот, при значениях потенциалов анода, лежащих в области предельного тока, плотности тока на различных участках становятся одинаковыми.

В отсутствие осложняющих обстоятельств (сильная пассивация поверхности, выпадение кристаллов солей и т. п.) единственными процессами, изменяющими микропрофиль поверхности в этих условиях, являются, как было нами ранее показано [5], процессы сглаживания неровностей, независимо от величины равновесного потенциала. При поддержании на зажимах ванны разности потенциалов, соответствующей области предельного тока, в начальный период распределение тока по поверхности анода будет неравномерным, так как концентрация продуктов растворения у поверхности еще не достигнет насыщения. Это приведет к травлению анода.

В процессе электролиза произойдет накопление вещества у анода, концентрация продуктов реакции достигнет насыщения, плотности тока на различных участках выравняются, что приведет в итоге к сглаживанию поверхности.

Изложенные выше представления могут быть распространены и на случай полировки некоторых сплавов меди (латуни, бронзы). Однако в этом случае предельные токи различных структурных элементов поверхности отличаются друг от друга. Это должно приводить к тому, что электрополировка сплава в области предельного тока лишь частично будет подавлять травление. Таким образом структура сплава все же может обнаруживаться.

Образование в области предельного тока непосредственно у анода насыщенного раствора продуктов реакции должно приводить к возникновению слоя твердой фазы. Возможность образования такого рода пленок во время процессов полировки подтверждается работами А. В. Фортунатова и А. В. Финкельштейна [6], П. В. Щиголева и Н. Д. Томашова [7].

Механизм растворения чистого металла (например, меди в H_3PO_4), покрытого такой пленкой в области предельного тока, может быть представлен следующим образом. Предположим, электролиз продолжается настолько долго, что все процессы, связанные с выравниванием микрорельефа поверхности, практически закончились, и плотности тока на всех участках поверхности выравнялись.

Среднее отклонение от статистического потенциала анода φ различных его участков равно $\pm\varepsilon$, тогда

$$\sum_{1}^{k} \varepsilon_k = 0.$$

В области предельного тока плотность тока не зависит от разности потенциалов откуда имеем

$$i = nFD\frac{c_0}{\delta} = \frac{\Delta\varphi_1}{\rho l_1}, \tag{1}$$

где i — плотность тока, $\Delta\varphi_1$ — разность потенциалов на границах слоя в данном участке, ρ — удельное сопротивление твердого слоя, l_1 — его толщина, D — коэффициент диффузии, c_0 — концентрация насыщения, δ — толщина диффузионного слоя.

Кроме того, можно написать

$$i = nFD\frac{c_0}{\delta} = \frac{\Delta\varphi_c}{\rho l_c}, \tag{2}$$

где $\Delta\varphi_c$ и l_c — соответственно средние значения разности потенциалов и средние значения толщины слоя. Но по условию

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_c \pm \varepsilon, \tag{3}$$

$$l_1 = l_c \pm H_c, \tag{4}$$

где $\pm H_c$ — средняя высота неровности, остающаяся после сглаживания. Сочетая (1), (2), (3) и (4), получим

$$\frac{\Delta\varphi_1}{l_1} = \frac{\Delta\varphi_c \pm \varepsilon}{l_c \pm H_c},$$

или окончательно:

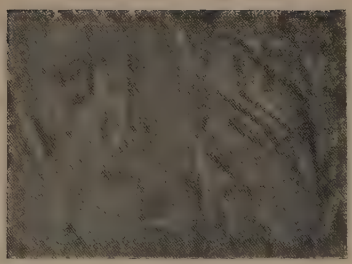
$$H_c = l_c\frac{\varepsilon}{\Delta\varphi_c}. \tag{5}$$

Разность потенциала V на электродах ванны может быть представлена следующим равенством

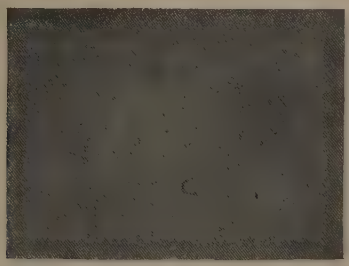
$$V = \Delta\varphi + \Sigma\Delta\varphi_m, \tag{6}$$

где $\Sigma\Delta\varphi_m$ — сумма химической, концентрационной, равновесной и омической разности потенциалов. Вследствие образования твердой фазы на аноде, концентрационная поля-

а

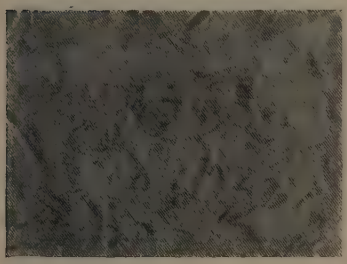


б

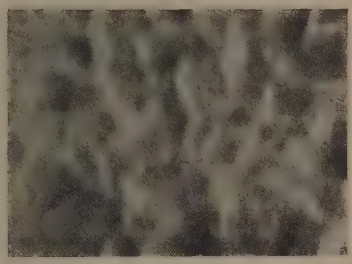


в

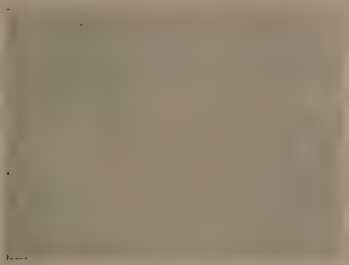
Рис. 2. Фотографии поверхности шлифа при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте: *а* — через 10 сек.; *б* — через 25 сек.; *в* — через 180 сек. после включения тока. Разность потенциалов на ванне — 1,2 V; × 210



а

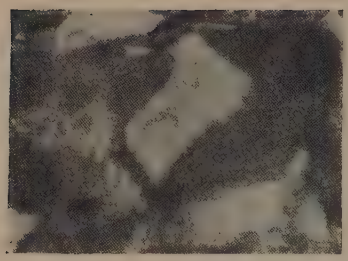


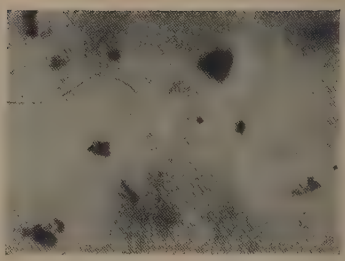
б



в

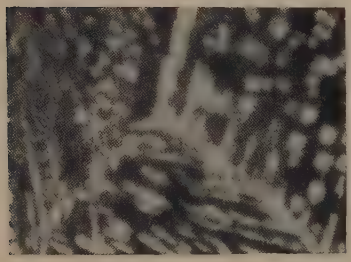
Рис. 3. Подавление структурного травления меди при электрополировке после обработки в 10%-ном растворе HNO_3: *а* — 0 мин.; *б* — через 10 мин.; *в* — через 30 мин; × 210





а *б*

Рис. 4. Подавление структурного травления α-латуни: *а* — травление, *б* — полировка; × 210



а *б*

Рис. 5. Подавление структурного травления α + β-латуни при электрополировке: *а* — травление, *б* — полировка; × 210

ризация в рассматриваемом случае не может возрастать выше определенной величины при беспредельном возрастании V. Если принять, что омическое сопротивление электролита невелико, то при больших значениях V равенство (5) можно приближенно записать в следующем виде:

$$H_c = l_c \frac{\varepsilon}{V}. \qquad (7)$$

Таким образом если предположить, что размеры l_c имеют порядок десятых долей микрона, задаваясь величинами ε и V соответственно 10^{-1} [8] и 10 V, для H_c получим

$$H_c \approx \frac{10^{-1}}{10} \cdot 10^{-6} = 10^{-7} \text{ см}.$$

Отсюда следует, что возможное травление поверхности при высоких потенциалах анода практически отсутствует. С другой стороны, в начале площадки предельного тока, когда порядок концентрационной поляризации и падения потенциала в твердой фазе один и тот же, для H_c получаются гораздо бо́льшие значения: так, при $\Delta\varphi_c$ порядка 0,1 V, H_c имеет порядок десятых долей микрона.

Таким образом электрополированная поверхность металла при не слишком высоких потенциалах анода должна обладать текстурой [9]. Однако в этом случае травление проявляется в области столь мелких масштабов, что практически не создает препятствий к получению гладких блестящих поверхностей. Для случая полировки меди в H_3PO_4 текстурирование поверхностей исчезающе мало, так как образующаяся пленка очень тонка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В подтверждение рассмотренных представлений мы экспериментально исследовали подавление макроструктурного травления при электрохимической полировке на образцах чистой меди и некоторых ее сплавов в растворах H_3PO_4. Что касается обнаружения текстуры при электрополировке, эти вопросы подробно рассмотрены ранее в работах Г. С. Воздвиженского [8].

Ниже приводятся полученные нами экспериментальные данные.

На рис. 2 представлены фотографии шлифа меди, подвергавшегося анодному растворению в пятимолярном растворе H_3PO_4 при напряжении на зажимах ванны 1,2 V в течение разных промежутков времени.

Как видно из приведенных результатов опыта, при потенциале, соответствующем предельной плотности тока, процесс растворения протекает в две стадии: начальная стадия — травление в период устанавливания процесса (формирование приэлектродного слоя), вторая — полировка в стационарных условиях (концентрация продуктов реакции соответствует насыщению).

Совершенно аналогичная вышеизложенной картина подавления макроструктурного травления наблюдается при растворении электротравленного образца на предельной плотности тока.

На рис. 3 представлена картина подавления травления медного шлифа, обработанного 10%-ной HNO_3 в течение 10 сек. Образец подвергался полировке в 10 M растворе ортофосфорной кислоты ($V = 1{,}4$ V, $i = 0{,}025$ А/см²).

На рис. 4 представлены фотографии травленной в 5 M растворе H_3PO_4 и электрополированной в том же электролите α-латуни. Плотность тока травления $2 \cdot 10^{-2}$ А/см², время травления 3 мин. Плотность тока полировки $8 \cdot 10^{-2}$ А/см²*, время полировки 15 мин. На полированной поверхности видны редкие, случайные вкрапления β-фазы.

* Приведенные здесь и ниже значения плотностей тока электрополировки соответствуют областям предельных токов вольтамперных кривых каждого сплава.

На рис. 5 представлены фотографии травленной и электрополированной в том же электролите $\alpha + \beta$-латуни. Плотность тока травления $2 \cdot 10^{-2}$ А/см², время травления 3 мин. Плотность тока полировки $7{,}4 \times 10^{-2}$ А/см², время полировки 15 мин. На полированной поверхности видны следы травления.

Приведенные результаты опытов подтверждают высказанные выше представления о роли концентрационных изменений у анода в подавлении структурного травления. Как и следовало ожидать, наибольший эффект подавления травления наблюдается у чистых металлов. У сплавов он значительно слабее выражен и зависит от химической природы составляющих. В некоторых случаях (высоколегированные стали и т. д.) природа составляющих настолько различна, что в области предельного диффузионного тока полировка может вовсе не идти. Для возможности протекания процессов сглаживания необходима более значительная и равномерная поляризация (например, газовая пленка при высоких потенциалах анода).

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен механизм подавления обычного макроструктурного травления в области предельного тока для случаев электрополировки меди и ее сплавов в растворах ортофосфорной кислоты.

2. На примере меди показано, что при электрополировке чистого металла происходит практически полное подавление травления. В случае сплавов концентрационная поляризация недостаточна для полного подавления травления.

3. Показано, что при не слишком высоких потенциалах анода должно иметь место травление поверхности в очень мелких масштабах.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 30.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947.
2. Г. С. Воздвиженский, Журн. техн. физики, 25, 403, 1948.
3. П. М. Федаш, В. П. Галушко, Научн. зап. Днепропетр. ун-та, 43, 127, 1953.
4. В. А. Дмитриев, Журн. физ. химии, 27, 891, 1954.
5. С. И. Кричмар, ДАН, 100, 481, 1955; 101, 297, 1955.
6. А. В. Фортунатов, А. В. Финкельштейн, ДАН, 90, 823, 1953.
7. П. В. Щиголев и Н. Д. Томашов, ДАН, 100, 327, 1955.
8. Г. С. Воздвиженский, Труды II конференции по электрохимии, Казань, 1949, стр. 80; Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская, Журн. физ. химии, 29, 280, 1955.
9. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев, Журн. физ. химии, 25, 547, 1951.

РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова

В предыдущих работах авторов [1—4] были изучены реакции атомов кислорода с простейшими предельными углеводородами и альдегидами. В этих работах было показано, что в определенных условиях реакции атомов кислорода не обязательно (как это считалось ранее другими авторами [5—8]) сопровождаются пламенами. Кроме того, было выяснено, что имеют место процессы, приводящие к таким же продуктам реакции, какие получаются при обычном окислении. Авторами [9,10] также был разработан метод определения последовательности элементарных реакций атомов и радикалов, при помощи которого стало возможным по конечным продуктам заключать о наличии конкретных элементарных реакций атомов и радикалов. При помощи метода последовательности было показано [11], что атомарный кислород при взаимодействии с молекулами углеводородов и альдегидов способен не только к реакциям отрыва атома водорода с образованием гидроксильного радикала, но и к реакциям разрыва связи С—С, к реакциям внедрения по связи С—Н с образованием спирта и к реакциям отрыва в один акт двух атомов водорода с образованием воды. Иначе говоря, атом кислорода с большей легкостью вступает в такие реакции, в которых используются обе его свободные валентности.

Целью настоящей работы было выяснение вопроса о взаимодействии атомов кислорода с двойной С = С связью в этилене. Метод и аппаратура, при помощи которых решалась задача, сохранились теми же, что и при исследовании реакции атомов кислорода с предельными углеводородами и альдегидами [1—4]. Атомарный кислород получался в высоковольтном разряде в парах воды и выносился быстрой откачкой вакуумной системой в реакционный сосуд. В реакционный сосуд вводился также этилен, который вступал в реакцию с атомарным кислородом. Устройство установки позволяло отделить зону разряда от зоны реакции при помощи узкого сопла. Поэтому имеется полная уверенность в том, что продукты реакции получаются именно в зоне реакции, а не в зоне разряда. Подробное описание схемы установки дано ранее [4]. Результаты, публикуемые в настоящей статье, получены в реакционном сосуде с площадью поперечного сечения $S = 7{,}55$ м². Необходимый для работы этилен получался дегидратацией этилового спирта на окиси алюминия. Были приняты также необходимые меры по тщательной очистке этилена от различных примесей.

В качестве основных продуктов реакции атомов кислорода с этиленом обнаружены формальдегид и окись углерода. В меньших количествах обнаружены: углекислый газ и ацетальдегид. В очень малых количествах и только качественно обнаружены: органическая гидроперекись, перекись водорода и ацетилен.

Количественное определение альдегидов производилось как полярографическим методом, так и титрованием с солянокислым гидроксиламином. CO, не конденсирующаяся жидким азотом при низких давлениях, окислялась на J_2O_5 при 150°C до CO_2, последняя улавливалась в ловушке, охлажденной жидким азотом. CO_2 определялось поглощением в KOH.

Органические перекиси определялись полярографически. Ацетилен определялся качественно по розовому осадку в растворе сернокислой меди, аммиака и солянокислого гидроксиламина. В табл. 1 приведены

данные анализа одного из опытов, проведенных при температуре 145°С и в условиях, когда превращение этилена достигает 50%.

Из таблицы следует, что в опыте улавливаются все 100% углерода, содержащегося в пропущенном этилене. Главными продуктами реакции являются: формальдегид и окись углерода, которые содержат 80% атомов углерода прореагировавшего этилена.

Таблица 1

Пропущено этилена (в мм рт. ст.)	Время реакции в сек.	Прореагировало этилена в мм рт. ст.	Обнаружено продуктов реакции, в мм рт. ст.				
			HCHO	CH_3CHO	Гидроперекись	CO	CO_2
20	1740	10	4	~~0,5~~	0,25	12	2,5

Заметим, что превращение этилена не всегда достигает такого высокого процента превращения, как это имеет место в опыте, представленном в табл. 1. Такие высокие проценты превращения наблюдаются только при малых концентрациях этилена в струе. По мере увеличения концентрации этилена процент превращения снижается.

В табл. 2 приведены опытные данные, показывающие зависимость процента превращения от концентрации этилена.

Таблица 2

Зависимость процента превращения от концентрации этилена; $v = 200$ см/сек

Температура в °С	Давление паров воды в мм рт. ст.	Скорость подачи этилена в числе молекул / сек. см² · 10^{-17}	Проценты превращения этилена в				
			HCHO	CH_3CHO	Гидроперекись	CO	CO_2
145	3	0,12	10	1,5	1,25	30	6,25
105	1,7	0,35	5,7	2,28	0,5	—	1,76
145	3	0,39	8	—	—	9	2,1
105	1,7	0,5	4,55	1,41	0,4	—	1,41
145	3	0,7	6,6	—	—	6,2	1,33
145	3	0,97	5,25	—	—	2,73	1,64
105	1,7	1,25	2,4	0,95	0,25	—	0,5
145	3	2,2	2,4	—	—	0,375	0,58
145	3	2,7	2,45	—	—	0,735	0,64
105	1,7	3,7	1,15	0,43	—	—	0,17
105	1,7	5,35	0,9	0,26	0,1	—	0
145	3	8,1	0,7	—	—	0	0,0
145	3	9,8	0,57	—	—	0	0,0

Такие зависимости обусловлены постоянством концентрации атомов кислорода, поступающих из зоны разряда.

Приведенные выше данные говорят только о характере устойчивых продуктов реакции атомов кислорода с этиленом. Для того чтобы выяснить вопрос о механизме взаимодействия атомов кислорода и этилена, необходимы сведения относительно элементарных реакций, приводящих к тем или иным продуктам реакций. Такие сведения позволяет нам получить метод [9, 10] последовательности элементарных реакций. Для решения вопроса о первичном или вторичном происхождении обнаруживаемых продуктов реакции необходимо знать зависимости между скоростью накопления исследуемых продуктов реакции и скоростью подачи исходного этилена. Нами были измерены скорости накопления муравьиного и уксусного альдегидов, окиси и двуокиси углерода. На рис. 1 приведены

результаты одной из серий измерений, проведенных при температуре 145°С, давлении паров воды 3 мм рт. ст. и скорости струи 200 см/сек.

Из сравнения опытных кривых на рис. 1 с кривыми теоретическими [10] делаются заключения о том, что формальдегид *1* из этилена образуется при участии одного атома кислорода, т. е. что формальдегид — первичный продукт, тогда как окись углерода *2* является квадратичным продуктом (требующим двух атомов), CO_2 *3* — кубичным (требующим трех атомов кислорода). Таким образом заключение об образовании формальдегида

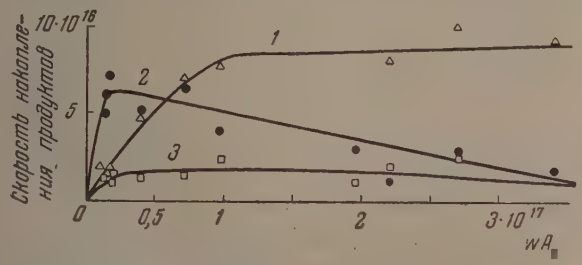


Рис. 1. Зависимость скоростей накопления формальдегида CO и CO_2 от wA_0 при реакции атомов кислорода с этиленом. *1* — скорость накопления формальдегида; *2* — скорость накопления окиси углерода; *3* — скорость накопления CO_2

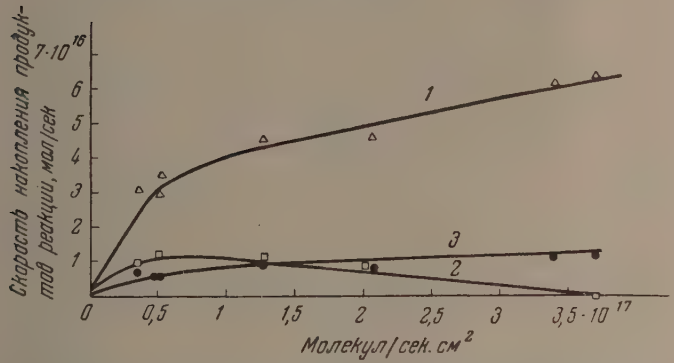


Рис. 2. Зависимость скоростей накопления формальдегида, ацетальдегида и CO от wA_0 при реакции атомов кислорода с этиленом. *1* — формальдегид; *2* — CO_2; *3* — ацетальдегид

при непосредственном взаимодействии атомов кислорода с молекулой этилена вытекает из прямых опытов.

На рис. 2 приведены результаты другой серии измерений, проведенных при температуре 105°С, давлении паров воды 1,7 мм рт. ст. и скорости струи 200 см/сек.

Из сравнения опытных кривых рис. 2 с теоретическими кривыми [10] делается заключение о том, что ацетальдегид *3* требует для своего образования только одного атома кислорода (первичный продукт). Что касается формальдегида и углекислого газа, то результаты, полученные в этой серии опытов, подтверждают выводы, сделанные из опытов предыдущей серии, о первичном происхождении формальдегида *1* и кубичном *2* — CO_2.

На рис. 3 представлены результаты третьей серии измерений, проведенных при 105° С и давлении паров воды 1,7 мм рт. ст. В этой серии измерений показано влияние добавок молекулярного кислорода в зону реакции в количестве 0,3 мм рт. ст. на выход продуктов реакции.

Как это видно из рис. 3, добавки молекулярного кислорода в зону ре-

акции увеличивают выход формальдегида и не оказывают влияния на выход ацетальдегида. На основании этого факта делается вывод о том, что формальдегид образуется как с участием молекулярного кислорода, так и без него. В то же время ацетальдегид образуется только без участия молекулярного кислорода. При этом следует обратить внимание на то, что

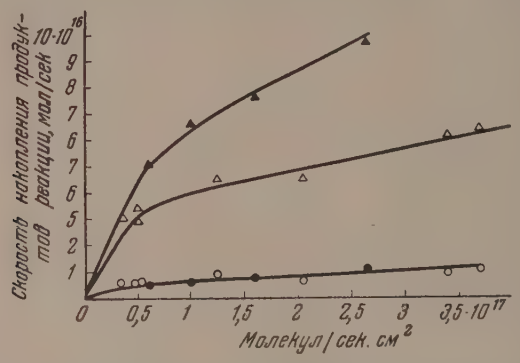


Рис. 3. Влияние добавок молекулярного кислорода на зависимость скоростей образования формальдегида и ацетальдегида от wA_0 при реакции атомов кислорода с этиленом. Без добавки O_2: △ — CH_2O; ○ — C_2H_4O; с добавкой O_2; ▲ — CH_2O; ● — C_2H_4O

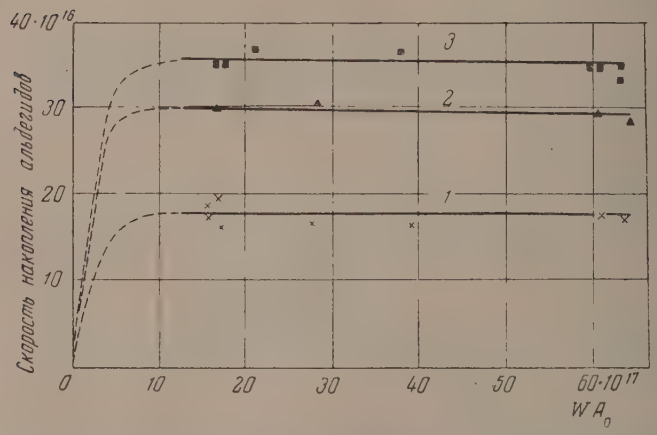


Рис. 4. Зависимость скоростей накопления альдегидов от wA_0 при больших значениях wA_0. *1* — без добавок молекулярного кислорода; *2* — с добавками 0,3 мм O_2 в зону реакции; *3* — с добавками 0,5 мм O_2 в зону реакции

образование формальдегида в присутствии молекулы O_2 в этом случае происходит от взаимодействия какого-то радикала с молекулой O_2, так как ни этилен, ни другой какой-либо углеводород при температуре 105°C и времени контакта около 0,1 сек. с молекулярным кислородом не взаимодействуют.

На рис. 4 представлены результаты еще одной серии измерений, проведенных при температуре 100°C, давлении паров воды 1,9 мм рт. ст. и скорости струи 350 см/сек. В этой серии измерений, с одной стороны, показана зависимость скоростей образования суммы альдегидов от wA_0 при больших значениях величин wA_0; с другой стороны, показано влияние добавок молекулярного кислорода. В этих опытах раздельного определения альдегидов не проводилось, поскольку из всего количества альдегидов

главную массу составляет формальдегид. Отметим, что в этих условиях опытов, т. е. при больших значениях величин wA_0, квадратичные продукты CO, а также кубичные CO_2 практически не обнаруживаются. Согласно теории метода последовательности [10] скорости образования квадратичных и кубичных продуктов должны по мере увеличения wA_0 пройти через максимум и затем снижаться до нуля. Скорость образования первичных продуктов должна достигать предельного значения. Из рис. 4 видно, что скорости накопления альдегидов достигают предельного значения и вплоть до очень больших значений wA_0 остаются постоянными. Такой вид зависимости скорости накопления альдегидов без участия молекулярного кислорода *1*

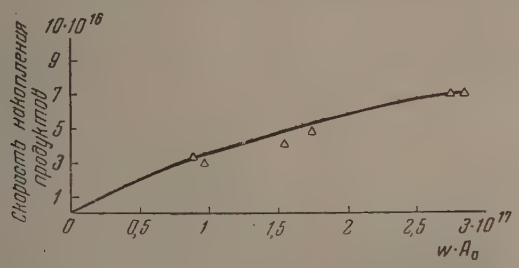


Рис. 5. Зависимость скорости накопления формальдегида от wA_0 (разряд в молекулярном кислороде)

свидетельствует о первичном происхождении формальдегида. Кривая *1* позволяет численно определить предельное значение конечной концентрации первичных альдегидов. Предельное значение скорости накопления альдегидов составляет $18 \cdot 10^{16}$ (*1*, рис. 4). Следовательно, предельное значение конечной концентрации суммы альдегидов (в основном CH_2O) при $S = 7{,}55$ см^2 и $w = 350$ см/сек. составляет $6{,}8 \cdot 10^{13}$ молекул/см^3. Предельное значение конечной концентрации первичных продуктов получается в том случае, когда при больших концентрациях этилена все атомы кислорода вступают только в первичную реакцию. Поэтому предельное значение конечной концентрации суммы первичных продуктов должно быть равно значению начальной концентрации атомов кислорода. Проведенное измерение [12] начальной концентрации атомов кислорода для тех же условий опыта и в том же сосуде, в котором проводилось измерение скоростей накопления альдегидов, показало величину начальной концентрации атомов кислорода, равную $\sim 10^{14}$ атомов/см^3.

Следовательно, обнаруженная нами сумма первичных альдегидов составляет примерно 75% от всех возможных первичных продуктов. Эти результаты дают большую уверенность в том, что альдегиды являются главными первичными продуктами реакции и что в опытах не остались незамеченными какие-либо другие первичные продукты реакции.

На рис. 4 обращает на себя внимание и другой факт — изменение скорости накопления альдегидов при добавках молекулярного кислорода. Добавки молекулярного кислорода *3* в зону реакции этилена с атомарным кислородом увеличивают выход альдегидов не более чем в два раза. Более того, выходы альдегидов не увеличиваются, если атомарный кислород получать не из разряда в парах воды, а из разряда в молекулярном кислороде. Так, например, в опытах, где через разряд пропускался сухой и чистый молекулярный кислород при давлении 6 мм рт. ст. и при температуре около 105°C, скорости образования альдегидов оказались по порядку величины теми же, как и в случае получения атомов кислорода из разряда в парах воды.

На рис. 5 приведены результаты измерений одной из серий опытов, в которых применялся атомарный кислород, полученный разрядом в мо-

лекулярном кислороде. Сравнение кривой рис. 5 с рис. 3 (кривая для CH_2O с добавками O_2) показывает, что скорости образования формальдегида в обоих случаях имеют приблизительно одинаковую величину. Образование формальдегида как первичного продукта взаимодействия атомов O с этиленом и увеличение скорости накопления формальдегида от добавок молекулярного кислорода указывает на то, что элементарными реакциями, ответственными за образование формальдегида, являются реакции:

$$O + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2O + CH_2 + 11 \text{ ккал}; \quad (1)$$

$$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O + 32 \text{ ккал}. \quad (2)$$

Можно было бы предположить также, что первичным актом взаимодействия атома кислорода с этиленом является образование бирадикала

$$O + CH_2 = CH_2 \rightarrow \cdot - CH_2 - CH_2 - O -, \quad (3)$$

который, распадаясь, дает CH_2 и CH_2O. Нам кажется, что образование такого бирадикала в наших условиях маловероятно (изомерная ему окись этилена в наших опытах не обнаруживалась). Если бы радикал $-CH_2-CH_2-O-$ существовал, то добавки кислорода приводили бы даже к уменьшению CH_2 и CH_2O, так как этот радикал должен был бы реагировать с молекулой кислорода.

Для большей убедительности существования процесса (1) были поставлены опыты с целью обнаружения радикала CH_2 в зоне реакции при помощи метода зеркал. Известно [13—15], что радикал CH_2 реагирует с зеркалами из теллура, селена, мышьяка и сурьмы, но не взаимодействует со свинцовым зеркалом.

Теллуровые зеркала площадью 0,3 см², вносимые через отросток со шлифом на расстояние 2 см от сопла, исчезали за 1—3 мин. в условиях, когда имеет место реакция атомов кислорода с этиленом. В продуктах реакции в этом случае обнаруживается полимер теллуроформальдегида CH_2Te в виде не растворимого в воде осадка темносерого цвета. В наших опытах по взаимодействию других радикалов и атомов H, O, C_2H_5, CH_3 с теллуровыми зеркалами подобного продукта не получалось.

Таким образом возникновение радикалов CH_2 при реакции атомов кислорода с этиленом доказано прямыми опытами, и поэтому наличие процесса (1) не вызывает сомнения. Относительно процесса (2) могут быть некоторые возражения. Так, например, опытом подтверждается лишь тот факт, что из радикала CH_2 и молекулы кислорода образуется формальдегид. Однако умозрительно можно представить образование формальдегида несколькими путями, схематически представленными ниже. Можно думать, например, что формальдегид получается через реакции:

$$CH_2 + O_2 \rightarrow HCO + OH \xrightarrow{C_2H_4} CH_2O + C_2H_3. \quad (4)$$

Можно думать также, что сначала образуется какой-то бирадикал RO_2, который взаимодействует с этиленом, образуя формальдегид и окись этилена или формальдегид и уксусный альдегид по схеме:

$$CH_2 + O_2 \rightarrow -\underset{H}{\overset{H}{C}} - O - O - \begin{cases} \xrightarrow{C_2H_4} CH_2O + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \\ \xrightarrow{C_2H_4} CH_2O + CH_3CHO \end{cases} \quad (5)$$

Все эти возражения, в свою очередь, не свободны от контрвозражений, заставляющих отдать предпочтение процессу (2).

Процесс (4), по нашему мнению, маловероятен по той причине, что ра-

дикалу HCO труднее оторвать атом водорода от этилена, чем вступить в другие реакции, не приводящие к образованиею формальдегида (образование CO_2 или распад на H и CO). Если бы процессы (5) имели место в наших условиях опытов, то в продуктах реакции должны были бы быть найдены или окись этилена, или ацетальдегид. Однако ни того, ни другого в опытах не обнаруживается. На этом основании мы отдаем предпочтение процессу (2), хотя у нас и нет прямых доказательств наличия этого процесса. Признание наличия этого процесса влечет за собой возможность наличия цепи. Если же имеется цепь, то не совсем ясно, почему добавки O_2 увеличивают скорость образования формальдегида не более чем в два раза. Возможно, что не все радикалы CH_2 при наличии O_2 превращаются в формальдегид. Вероятно, часть из них превращается в других реакциях, не дающих формальдегид. Может быть, совершенно случайно получается увеличение скорости примерно в два раза.

Образование ацетальдегида в качестве только первичного продукта взаимодействия атомов кислорода с этиленом без участия молекул кислорода и отсутствие влияния молекул кислорода на скорость образования ацетальдегида дают основание сделать заключение, что элементарной реакцией, приводящей к образованию ацетальдегида, является реакция внедрения атома кислорода по связи C—H с образованием неустойчивого спирта: $CH_2=C(H)(OH)$ и с последующей перегруппировкой в ацетальдегид.

$$O + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2 = C(H)(O-H) \rightarrow CH_3CHO + 110 \text{ ккал.} \qquad (6)$$

Реакция внедрения атомов кислорода по связи C—H нами уже наблюдалась ранее при изучении реакций атомов кислорода с предельными углеводородами [4] и альдегидами [1].

Мыслимое образование ацетальдегида через изомеризацию радикала $-CH_2-CH_2-O-$ не имеет места, о чем свидетельствуют два опытных факта.

Во-первых, в продуктах реакции отсутствует окись этилена, образование которой при изомеризации этого радикала было бы столь же вероятно, как и образование ацетальдегида.

Во-вторых, в случае наличия такого радикала добавки молекулярного кислорода в зону реакции приводили бы к потреблению этого радикала, а следовательно, и к уменьшению выхода ацетальдегида.

Как показал опыт, добавки кислорода в зону реакции не влияют на выход ацетальдегида.

Кроме того, существование и изомеризация радикала $-CH_2-CH_2-O-$ являются сомнительными, в то время как изомеризация винилового спирта в ацетальдегид — хорошо известный процесс.

Одним из главных продуктов реакции в исследованной реакции является окись углерода. Из рис. 1 видно, что окись углерода является квадратичным продуктом, т. е. продуктом, требующим для своего образования двух атомов кислорода. В результате первичного акта атома кислорода с этиленом образуется главный продукт — формальдегид. Ранее [1] было показано, что атом кислорода с формальдегидом образует окись углерода как главный и притом первичный продукт. На этом основании вполне обосновано считать элементарной реакцией, ответственной за образование окиси углерода, реакцию:

$$O + HCHO \rightarrow CO + H_2O + 127 \text{ ккал/моль.} \qquad (7)$$

Поскольку углекислый газ в данном случае является кубичным продуктом реакции, т. е. продуктом, требующим для своего образования трех актов взаимодействия атомов кислорода, то естественно считать элементарной реакцией, ответственной за образование углекислого газа, в данном случае реакцию

$$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M + 126 \text{ ккал/моль.} \quad (8)$$

Таким образом предлагаемая ниже схема механизма реакций атомов кислорода с этиленом не содержит ни одного предположительного элементарного акта

$$O + CH_2 = CH_2 \left| \begin{array}{l} \rightarrow CH_2O + CH_2 + 11 \text{ ккал/моль;} \\ \rightarrow CH_3CHO + 110 \text{ ккал/моль;} \\ \rightarrow OH + CH_2 = CH \end{array} \right.$$

$$O + CH_2O \rightarrow CO + H_2O + 127 \text{ ккал/моль;}$$

$$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M + 126 \text{ ккал/моль;}$$

$$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O + 32 \text{ ккал/моль.}$$

Возможно, эта схема не полностью отражает все процессы, имеющие место при этих реакциях атомов кислорода, возможно, какие-либо процессы ускользнули от наблюдений авторов, но эти ускользнувшие процессы не могут играть существенной роли для всего механизма, поскольку данная схема отражает образование всех главных продуктов реакции.

Что касается механизма образования второстепенных продуктов реакции таких, как органической гидроперекиси, перекиси водорода и ацетилена, которые обнаруживаются в продуктах реакции атомов кислорода с этиленом, то имеющихся опытных фактов еще недостаточно, чтобы делать какие-либо заключения по этому вопросу.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при реакции атома кислорода с этиленом при температурах до 150° С главной реакцией является реакция разрыва двойной углеродной связи с образованием формальдегида и радикала CH_2.

2. Показано, что наиболее вероятной реакцией радикала CH_2 с молекулой кислорода при температурах от 70 до 150° С является реакция образования формальдегида.

3. На основании опытных данных предложена схема механизма реакций атомов кислорода с этиленом.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
29.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо, Журн. физ. химии, **26**, 1084, 1952.
2. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, ДАН, **89**, 1037. 1953.
3. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, ДАН, **91**, 107, 1953.
4. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Сборник «Проблемы окисления углеводородов», Изд-во АН СССР, М., 1954.
5. P. Harteck и. U. Kopsh, Zs. Phys. Chem., **B12**, 327, 1931.
6. K. H. Geib, Ergeb. exact. Naturwiss., **15**, 44, 1936.
7. K. H. Geib, Zs. Electrochem., **47**, 761, 1941.
8. K. H. Geib a. W. Vaidya, Proc. Roy. Soc., **A178**, 351, 1941.
9. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, ДАН, **92**, 349, 1953.
10. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР ОХН. № 3, 386, 1955.
11. Л. И. Авраменко, Докторская диссертация, ИХФ, М, 1952.
12. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Журн. физ. химии, 29. 539, 1955.
13. F. O. Rice, A. L. Glaserbrook, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 2381, 1934.
14. Paneth a. Lautsh, Journ. Chem. Soc., 41, 1935.
15. T. G. Pearson, R. H. Purcel, G. S. Say, Journ. Chem. Soc., 409, 1938.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА В СИСТЕМЕ O_2 — Kr

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский

Области применения криптона в настоящее время расширились, и потребности в этом газе резко возросли. Получение криптона осуществляется на крупных воздухоразделительных установках ректификацией продукционного кислорода, осуществляемой в несколько стадий (получение криптонового концентрата с 0,1% Kr, затем с 10—20% Kr и, наконец, технически чистого Kr). Расчет ректификационной аппаратуры требует знания равновесных составов жидкости и пара при различных давлениях и во всей области концентраций.

Равновесие в системе кислород — криптон изучалось В. Г. Фастовским и И. Г. Гурвичем [1]; авторы определили давления конца конденсации ряда смесей O_2 — Kr (4 — 50% Kr), а затем, на основании уравнения Гиббса — Дюгема, вычислили равновесные составы пара. Принятая этими исследователями методика эксперимента и ограниченная область изученных концентраций объяснялись в то время дефицитностью криптона.

Представлялось целесообразным расширить область исследования равновесия в системе O_2—Kr, увеличив диапазон давлений и концентраций, а также применив методику, позволяющую непосредственно определять концентрации равновесных жидкости и пара. Одновременно ставилась задача выражения полученных результатов в наиболее удобной форме для использования их в инженерных расчетах.

Экспериментальная установка и методика работы описаны в [2]. В качестве хладоагента использовался жидкий кислород так как даже при этом условии давление в криостате в отдельных опытах достигало 25 кг/см². Были приняты дополнительные меры, обеспечивающие сохранность криптона. Измерение давлений, превышающих 3 атм, осуществлялось пружинным манометром класса 1.

Чистые газы. Кислород отбирался в жидком состоянии из конденсатора колонны двойной ректификации воздуха, где чистота его предварительно доводилась

Таблица 1

Равновесные составы, мол. % кислорода		Давление абсолютное, π, мм рт. ст.	T °K	Равновесные составы, мол. % кислорода		Давление абсолютное, π, мм рт. ст.	T K°
в жидкости x	в паре y			идкости x	в паре y		
6,0	43,2	1091	116,5	47,7	90,4	3687	118,2
6,4	40,0	2219	128,1	47,8	88,0	5122	123,4
7,0	43,6	2219	127,5	70,5	96,2	1091	97,3
7,3	—	2954	132,4	70,7	95,8	2200	105,0
6,7	37,9	3689	137,0	70,2	95,5	3692	112,8
15,4	71,0	1069	110,0	70,4	95,0	5162	118,0
17,4	70,0	2224	120,0	84,0	98,0	1108	95,8
17,8	68,0	3621	129,2	84,2	97,2	2224	103,5
18,1	66,0	5164	136,6	84,5	97,6	3694	111,0
46,8	92,4	1014	100,6	84,6	97,8	5164	116,2
46,0	90,0	2217	110,3				

до 99,9 % за счет получения загрязненного азота. Затем жидкий кислород газифицировался в стальной баллон.

Технически чистый криптон подвергался очистке от кислорода в печах, а затем ректификации в лабораторной стеклянной колонке для извлечения из него аргона и ксенона. Очищенный криптон сжижался и газифицировался в стальной баллон.

Отобранные при работе пробы жидкости и пара анализировались на приборах Гемпеля с бюретками, градуированными через 0,1%.

Опыты проводились с пятью смесями различных составов. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 1, следует, что во всех опытах температура была выше точек насыщения раствора [3]; таким образом, условий для образования в растворе твердой фазы не было.

Методика обработки опытных данных изложена ранее [2]. На рис. 1 приведен график $\lg\pi = f(1/T)$ для пяти изученных смесей: опытные точки

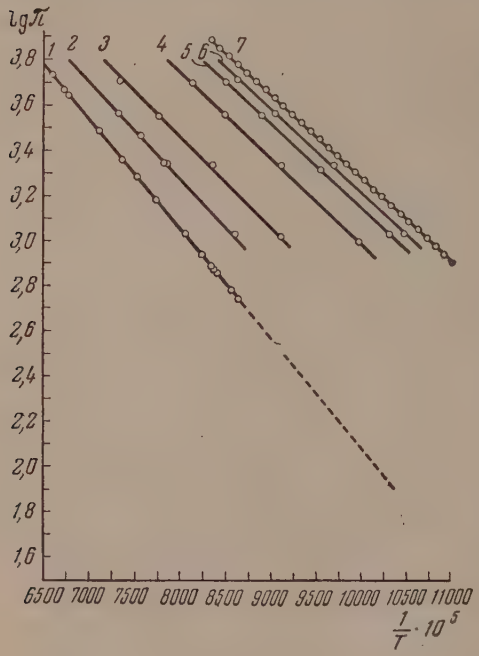


Рис. 1

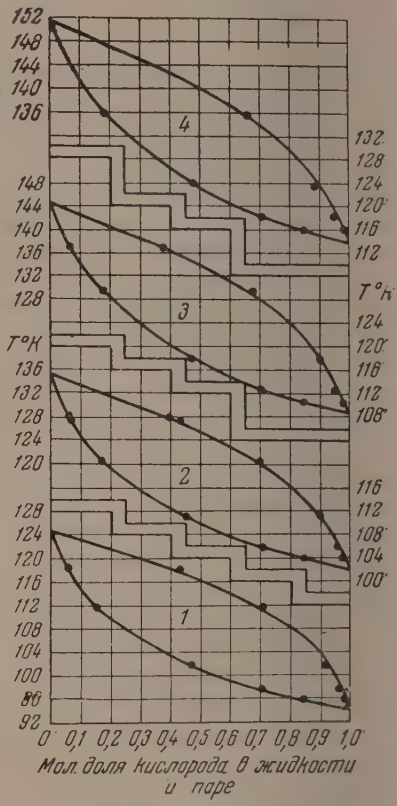


Рис. 2

Рис. 1. *1* — чистый криптон; *2* — смесь с 6,7 мол. % кислорода; *3* — 17,2 мол. % кислорода; *4* — 47,1 мол. % кислорода; *5* — 70,4 мол. % кислорода; *6* — 84,3 мол. % кислорода; *7* — чистый кислород

Рис. 2. Система кислород — криптон. *1* — 1128 мм рт. ст. (0,5 кг/см² избыт.); *2* — 2230 мм рт. ст (2,0 кг/см² избыт.); *3* — 3700 мм рт. ст. (4,0 кг/см² избыт.); *4* — 5170 мм рт. ст. (6,0 кг/см² избыт.)

для каждой смеси ложатся на прямые, располагающиеся между линиями для чистых криптона и кислорода. Упругость паров чистого криптона принималась по данным Митчелла [4], упругость паров чистого кислорода — по данным Хога [5]. При помощи этого графика построены кривые $T = \varphi(x)$ для четырех давлений: 1128, 2230, 3700 и 5170 мм рт. ст. (0,5; 2,0; 4,0 и 6,0 кг/см² избыточных; барометрическое давление прини-

малось равным 760 мм рт. ст.); затем были вычислены равновесные составы пара [6], на основании которых построены кривые $T = \psi(y)$ для тех же давлений (рис. 2). Черными кружками нанесены опытные точки из табл. 1. Они удовлетворительно согласуются с расчетными значениями, что позволяет использовать последние для построения диаграмм x—y, применяющиеся для расчета ректификационной аппаратуры. Эти значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание O_2 в жидкости x, мол. %	$\pi = 1128$ мм рт. ст. (0,5 кг/см² избыт.)		$\pi = 2230$ мм рт. ст. (2,0 кг/см² избыт.)		$\pi = 3700$ мм рт. ст. (4,0 кг/см² избыт.)		$\pi = 5170$ мм рт. ст. (6,0 кг/см² избыт.)	
	T °K	Содерж. O_2 в паре y, мол. %	T °K	Содерж. O_2 в паре y, мол. %	T °K	Содерж. O_2 в паре y, мол. %	T °K	Содерж. O_2 в паре y, мол. %
0,00	125,0	0,00	135,5	0,00	144,4	0,00	150,9	0,00
1,00	123,4	9,42	133,9	8,21	142,8	7,50	149,6	6,78
2,00	122,1	17,72	132,4	15,51	141,3	14,27	148,1	12,98
3,00	121,0	24,92	131,15	22,13	140,2	20,43	147,0	18,41
5,00	118,9	36,70	129,3	33,00	138,2	30,65	145,0	28,41
7,00	117,2	46,12	127,5	41,90	136,5	39,36	143,4	36,31
10,00	114,9	57,06	125,1	52,43	134,1	49,54	140,9	46,28
15,00	111,7	68,78	121,75	64,83	130,9	61,56	137,2	59,09
20,00	109,6	76,40	119,2	72,95	128,2	70,18	134,5	67,57
30,00	106,4	85,48	115,45	82,92	123,8	80,76	130,0	78,86
40,00	103,55	90,63	112,55	88,65	120,2	87,10	126,3	85,77
50,00	101,05	93,80	109,8	92,40	117,3	91,24	123,0	90,42
60,00	99,0	95,92	107,55	94,94	114,95	94,38	120,3	93,56
70,00	97,5	97,41	105,9	96,76	112,85	96,18	118,2	95,82
80,00	96,15	98,50	104,5	98,10	111,1	97,75	116,5	97,56
90,00	95,05	99,33	103,2	99,16	109,8	99,00	115,0	98,93
100,0	94,15	100,00	101,9	100,0	108,7	100,0	113,6	100,0

При расчетах в области температур, соответствующей твердому криптону, упругость пара над жидким криптоном при данной температуре экстраполировалась (пунктирная прямая на рис. 1 для чистого криптона при значениях $T < 115{,}98$°K; $T = 115{,}98$°K отвечает тройной точке криптона).

В табл. 3 приведены значения коэффициентов A и B модифицированного уравнения ван-Лаара [6] для четырех различных давлений; пользуясь ими, можно вычислить состав равновесного пара y для любого выбранного состава жидкости x на основании уравнений (5)—(7), приведенных в I [2].

Таблица 3

Общее давление π	1128 мм рт. ст. (0,5 кг/см² избыт.)	2230 мм рт. ст. (2,0 кг/см² избыт.)	3700 мм рт. ст. (4,0 кг/см² избыт.)	5170 мм рт. ст. (6,0 кг/см² избыт.)
Значения коэффициента ур-ния ван-Лаара $A = B$	0,042158	0,048080	0,057744	0,043140

Выполненные расчеты, основанные на опытных данных, показывают, что изученная система в охваченном интервале давлений не сильно отличается от идеальной; это подтверждается как равенством коэффициентов ($A = B$) уравнения ван-Лаара, так и сопоставлением значений, помещенных в табл. 2, с результатами расчетов на основании законов Рауля — Дальтона. Однако использование значений, помещенных в табл. 2, приводит к более точным результатам при расчете ректификационной аппаратуры,

ВЫВОДЫ

1. Изучено фазовое равновесие жидкости и пара в системе кислород — криптон при абсолютных давлениях: 1128, 2230, 3700 и 5170 мм рт. ст. (0,5; 2,0; 4,0 и 6,0 кг/см^2 избыточных). Получены данные о равновесных составах жидкости и пара и соответствующих им температурах для пяти различных смесей.

2. На основании экспериментально установленной зависимости температуры кипения от состава жидкости $T = \varphi(x)$ вычислены составы равновесного пара, с которыми сопоставлены опытные данные. Удовлетворительное совпадение расчетных и опытных значений позволяет применить уравнение ван-Лаара с коэффициентами, значения которых приведены для четырех исследованных давлений. Представлены данные, позволяющие построить диаграммы x—y, необходимые для расчета ректификационной аппаратуры.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина
Москва

Поступила
13.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Фастовский, И. Г. Гурвич, Журн. физ. химии, **13**, 1680, 1939.
2. В. Г. Фастовский, Ю. В. Петровский, Журн. физ. химии, **29**, 1311, 1955.
3. M. Stackelberg, Zs. phys. Chem., **A170**, 262, 1934.
4. A. Michels, T. Wassenaar, Th. N. Zwietering, Physica, **18**, 63, 1952.
5. H. J. Hoge, Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **44**, 321, 1950.
6. A. Rose, E. T. Williams, W. W. Sanders, R. L. Heiny, J. F. Ryan, Ind. a. Eng. Chem., **45**, 1568, 1953.

МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ. I *

М. Х. Карапетьянц

В ранее опубликованных заметках [1—4] было обращено внимание на возможность широкого применения шести приближенных методов сравнительного расчета различных свойств. В настоящей статье один из вариантов методов рассмотрен на частном примере тепловых эффектов ΔH. Лежащие в его основе линейные соотношения (см. [4]) для ΔH имеют вид:

$$\Delta H_{\text{II}} \approx A_1 \Delta H_{\text{I}} + B_1, \tag{1}$$

$$\Delta H \approx A_2 G + B_2, \tag{2}$$

$$\Delta H_{\Pi_2} \approx A_3 \Delta H_{\Pi_1} + B_3, \tag{3}$$

$$\Delta H_{\text{N}} \approx A_4 \Delta H_{\text{M}} + B_4, \tag{4}$$

$$\Delta H_{\text{M}} \approx A_5 G_{\text{M}} + B_5, \tag{5}$$

$$\Delta H_{\Pi_2}' \approx A_6 \Delta H_{\Pi_1}' + B_6. \tag{6}$$

Ограничимся в основном процессами, для которых ΔH — стандартная теплота образования **. Тогда ΔH_{I} и ΔH_{II} будут теплотами образования в I и II рядах родственных соединений, находящихся в одинаковых условиях, ΔH и G — соответственно теплотой образования и свойством G в одном ряду веществ в одинаковых условиях; ΔH_{Π_1} и ΔH_{Π_2} — теплотами образования в одном ряду веществ, взятыми при двух значениях переменного параметра Π (например, теплоты образования при данном давлении и при температурах T_1 и T_2); ΔH_{M} и и ΔH_{N} — теплоты образования веществ M и N, сопоставляемые при одинаковых значениях переменного параметра Π (например, при $\Pi = T$); ΔH_{M} и G_{M} — теплота образования и свойство G вещества M, сравниваемые при одинаковых значениях Π; наконец, $\Delta H_{\Pi_1}'$ и $\Delta H_{\Pi_2}'$ — теплоты образования данного соединения при значениях 1 и 2 параметра Π', сопоставляемые при одинаковых значениях переменного параметра Π (например, ΔH при двух P или c, сопоставляемых при одинаковых T).

На возможность применения некоторых из уравнений (1) — (6) для частных случаев указывалось и ранее, и отдельные уравнения уже были использованы для вычисления тепловых эффектов в различных процессах. Однако ввиду важности рассматриваемого свойства целесообразно посвятить ему специальную работу. Рамки журнальной статьи не позволяют в деталях остановиться на всех методах расчета ΔH. Поэтому подробнее других рассмотрен только один метод [соответствующий уравнению (1)], хотя также в основном лишь иллюстративно. Ради экономии места и наглядности конкретные формы уравнений (1) — (6) почти во всех случаях представлены в виде графиков.

---

* Первая часть статьи.

** Слово «стандартная» в дальнейшем опущено; кроме того, там, где речь идет о $t = 25°$ C, опущен и температурный индекс, т. е. под теплотой образования подразумевается величина $\Delta H°_{298}$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ В РЯДАХ ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПРИ ПОСТОЯННЫХ УСЛОВИЯХ) *

Уравнение (1) в литературе встречалось и ранее. Повидимому, впервые оно было рассмотрено Лотье [5]. Автор применил это уравнение в связи с вычислением изобарных потенциалов образования [6] и энергий решетки [7] ряда веществ,— для корректировки значений ΔH некоторых соединений,—а также для вычисления неизвестных в литературе значений ΔH. В. В. Фомин [8] предложил уравнение

$$\frac{\Delta H_{Me'X'_n} - \Delta H_{Me'X''_n}}{\Delta H_{Me'X''_n} - \Delta H_{Me'X'''_n}} = \frac{\Delta H_{Me''X'_n} - \Delta H_{Me''X''_n}}{\Delta H_{Me''X''_n} - \Delta H_{Me''X'''_n}} = \Delta, \qquad (1')$$

в котором сопоставляются ΔH соединений двух металлов при переменном галогене X и которое является видоизменением уравнения (1). Погрешность результатов расчета по этому уравнению для 26 галогенидов меньше 5 ккал/моль [8]. Во второй работе [9] В. В. Фомин установил связь между величиной Δ [соответствующей коэффициенту A_1 в уравнении (1)] и межатомным расстоянием и рассчитал значения ΔH для TlF (— 69,6 ± 2,0 ккал/моль); BeF_2(— 242 ± 7); $CrBr_2$(— 86 ± 2); SnF_2(— 152 ± 6); $BiBr_3$(— 58 ± 3) и BiF_3(— 216 ± 7).

Существование зависимости, представленной уравнением (1), объясняется следующим образом.

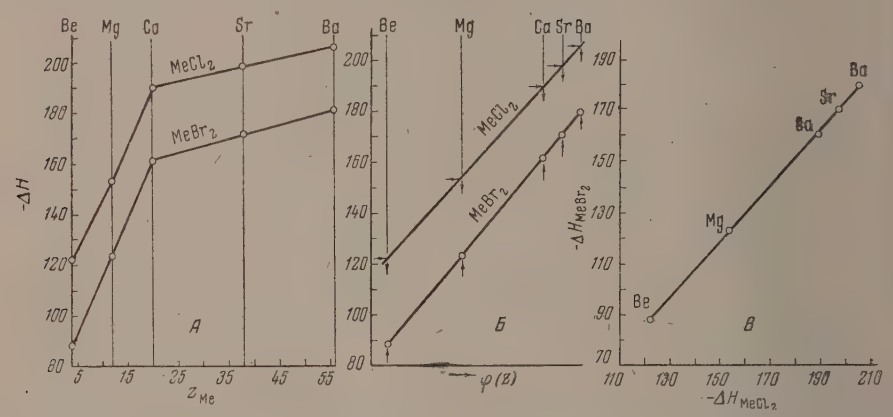


Рис. 1. *А* — зависимость стандартных теплот образования (ккал/моль) хлоридов и бромидов элементов подгруппы бериллия от менделеевского числа элементов; *Б* — то же в функциональной шкале; *В* — взаимосвязь между стандартными теплотами образования (ккал/моль) бромидов и хлоридов элементов подгруппы бериллия

Рассмотрим такие изменения состава, в результате которых меняется одна и та же часть молекулы, при условии, что вновь введенный атом (или группа атомов) аналогичен ** замененной части. Если эти условия соблюдаются во всех последующих замещениях, то в образовавшемся в результате таких замещений ряду I родственных веществ любое свойство, в том числе и теплота образования ΔH, в общем случае должно претерпеть закономерное изменение. Тот же результат получится и в другом ряду II сходных соединений, построенном по тому же принципу, что и предыдущий ряд. Если же неизменные части молекул в обоих рядах будут

* Методы расчета ΔH, соответствующие уравнениям (2) — (6), рассмотрены во второй части настоящей статьи.

** Электронные аналоги, сходные группы атомов, родственные радикалы и т. д.

аналогами *, а их изменяющиеся части — одними и теми же, то характер закономерного изменения ΔH в этих рядах будет совпадать (рис. 1,*А*) **. Поэтому функциональная шкала, приводящая к выпрямлению ΔH_{I}-зависимости, приведет к выпрямлению и ΔH_{II}-зависимости [функциональная шкала $\varphi(z)$ (рис. 1,*Б*), построенная по значениям ΔH_{MeCl_2}(Me= =Be, Mg, Ca, Sr, Ba) таким образом, чтобы точки для $MeCl_2$ легли на прямую, дает прямую и для $MeBr_2$]. Это и означает справедливость линейной связи между ΔH_{I} и ΔH_{II}, т. е. уравнения (1) (рис. 1. *В*). Указанные соображения можно было бы иллюстрировать другим примером, подобным этому, скажем, рядами MgX_2 и CaX_2, где X = F, Cl, Br, J.

В качестве переменной — при переходе от одной молекулы данного ряда к другой — могут служить различные свойства g несовпадающих частей молекул; так, в упомянутых примерах ими могут быть менделеевские числа z соответствующих элементов (рис. 1, *А*), радиусы r соответствующих ионов (или атомов) и т. д. Преимущества того или иного аргумента (значения z, например в отличие от r, безошибочны и не зависят от валентного состояния элемента и т. д.) не имеет смысла обсуждать не потому, что некоторые из них связаны между собой, а по той причине, что из окончательного соотношения, т. е. из уравнения (1), аргумент первоначальной зависимости выпадает [2]; а это означает, что для мотивировки уравнения (1) нет нужды обращаться к какому-либо параметру (например, к z), т. е. можно ограничиться изложенными выше общими соображениями. Лишь ради конкретности в дальнейшем, если речь будет идти о рядах неорганических соединений, отличающихся элементами одной подгруппы, говоря о подобии в закономерном изменении ΔH, будем иметь в виду подобие зависимостей $\Delta H = \varphi(z)$ в обоих рядах, т. е. существование такой функциональной шкалы $\varphi(z)$, в которой обе линии станут прямыми, в результате чего и получится зависимость, соответствующая уравнению (1) (рис. 1).

Таким образом факт выпрямления (например, в рассмотренном примере, т. е. при переходе от рис. 1, *А* к рис. 1, *В*) не зависит от того, на каком расстоянии расположены точки на первоначальном графике; оно может быть каким угодно (в частности, произвольным), так как в сопоставление вводятся величины, значения которых отложены на оси ординат рис. 1, *А*.

Но если линейное расположение точек обусловлено только одним — родственностью сопоставляемых рядов, т. е. никак не связано с тем, является ли ΔH в данных рядах той или иной функцией того или иного параметра (см. ниже), то дискретность расположения точек определяется именно видом зависимости ΔH от данного аргумента. Поэтому, если иметь в виду ряды веществ, пример которых представлен на рис. 1, то только ту зависимость ΔH от z можно положить в основу уравнения (1), которая по точности совпадает с ним. В характере расположения точек на ΔH_{II}—ΔH_{I}-прямой проявляется та ΔH—g-зависимость, которая справедлива для рассматриваемых рядов веществ в данных условиях сопоставления.

Уравнение (1), разумеется, является приближенным. Действительно, во-первых, на результаты вычисления накладывается погрешность в значениях теплот образования веществ, по которым производится расчет (что может привести к большим ошибкам, особенно в тех случаях, когда изменение ΔH от соединения к соединению данного ряда соизмеримо с погрешностью в значениях ΔH). Во-вторых, тепловой эффект является характеристикой процесса, а не состояния; поэтому на погрешность ре-

* Электронные аналоги, сходные группы атомов, родственные радикалы и т. д.

** Значения ΔH здесь и в дальнейшем, если это специально не оговорено, заимствованы ради единообразия из одного источника — сводки [10] или соответственно сводки [11].

зультатов влияет различие в свойствах как соединений, так и исходных простых веществ; правда, и те и другие различия, как правило, не велики, однако в общем случае ими пренебречь нельзя. В-третьих, на точности результатов скажется и ряд факторов, количественный учет совокупного влияния которых представляется затруднительным. К ним относятся: возможное различие в типе структуры кристаллической решетки, в модификации, в поляризуемости, в характере связи, в степени дисперсности и компактности вещества. Эти и другие факторы приводят к уменьшению подобия сопоставляемых рядов, а поэтому к уменьшению точности расчета по уравнению (1).

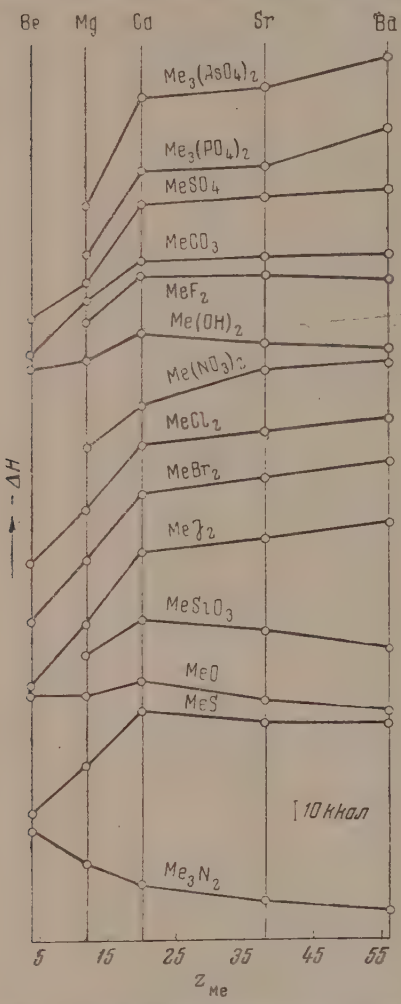


Рис. 2. Зависимость стандартных теплот образования (ккал/моль) различных классов соединений элементов подгруппы бериллия от их менделеевского числа (во избежание загромождения рисунка некоторые линии смещены в вертикальном направлении)

Если погрешность экспериментальных данных является постоянно действующим источником ошибок и ее в первом приближении можно считать имеющей примерно одинаковую интенсивность для различных классов соединений, то этого нельзя сказать о других причинах неточности. Действительно, вторая причина для органических соединений в общем случае менее ощутима, чем для неорганических [сравните, например, ряды RCl или RBr (где $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9,...) с рядами MeCl или MeBr (где Me = Li, Na, K, Rb, Cs)]. Что касается третьей причины, то ее влияние во многом определяется агрегатным состоянием веществ; в рядах жидких и тем более газообразных соединений этот источник неточности в общем будет сказываться меньше, чем в рядах кристаллических соединений.

Очевидно также, что, подобно тому как первые члены гомологических рядов значительно отличаются от остальных членов ряда, так и неорганические соединения, содержащие элементы второй группы, будут отличаться от остальных.

При сопоставлении значений ΔH в двух рядах соединений необходимо учитывать степень подобия веществ. Это наглядно видно из рис. 2, на котором показана зависимость ΔH от z для нескольких групп веществ, в том числе рассмотренных ранее. Для того чтобы каждая из этих ломаных линий превратилась в прямую, необходимы различные $\varphi(z)$. Однако, например, для фосфатов и арсенатов $\varphi(z)$ будет практически одинаковой как она была одинаковой для $MeCl_2$ и $MeBr_2$ (рис. 1). Естественно, что сопоставление ΔH_{MeO} с ΔH_{MeCl_2}, с $\Delta H_{Me(NO_3)_2}$ или с ΔH_{MeCO_3} не может дать удовлетворительных результатов. С другой стороны, хотя, например, окислы целесообразно сопоставлять с гидроокисями, но из рис. 2

видно, что применение уравнения (1) в этом случае даст недостаточно удовлетворительные результаты; это обусловлено главным образом тем, что изменение ΔH от соединения к соединению в пределах каждого ряда для некоторых веществ соизмеримо с погрешностью в значениях ΔH, обусловленной неточностью калориметрических данных и неодинаковыми свойствами веществ.

Распространяя рассуждения, приведенные на стр. 594, с двух на большее число рядов сходных соединений, получим несколько прямых. Они при своем продолжении пересекутся примерно в одной точке [4] (см. также [7]),

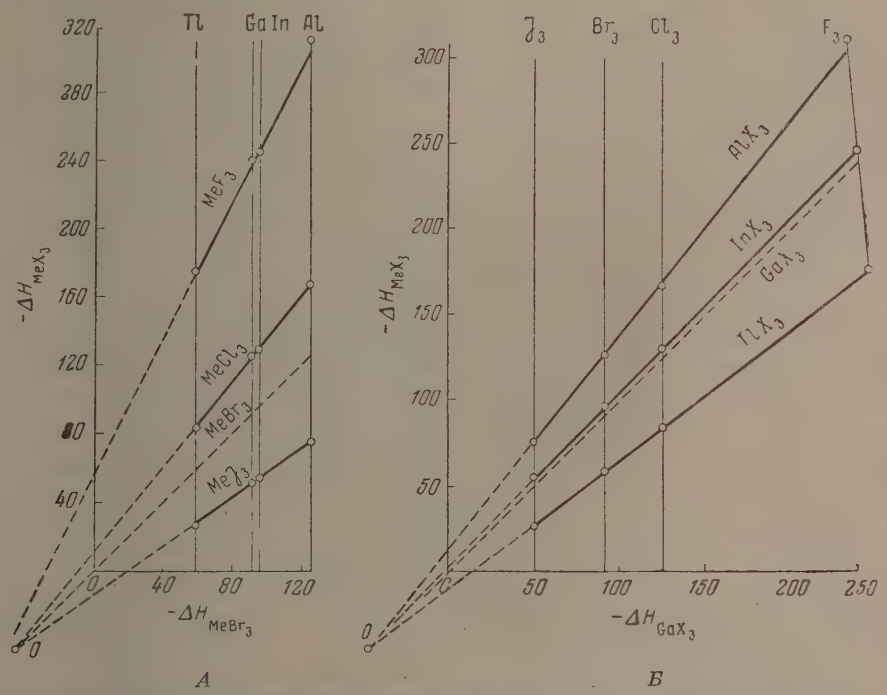


Рис. 3. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования (ккал/моль): *А* — фторидов, хлоридов и иодидов некоторых элементов третьей группы и бромидов этих элементов; *Б* — галогенидов Al, In, Tl и галогенидов Ga

что иллюстрируется на примере галогенидов третьей группы рис. 3, *А*. Такой характер расположения прямых объясняется следующим.

Так как величина $\Delta(\Delta H) = \Delta H_{MeX_3'} - \Delta H_{MeX_3''}$ в общем случае зависит от природы Me, то линии даже для таких близких по свойствам веществ, как хлориды и бромиды, не параллельны и поэтому при продолжении сходятся (точка *О* на рис. 3, *А*) *. По этой же причине сойдутся и прямые для иодидов и бромидов и для фторидов и бромидов, причем в соответствии с близостью свойств Cl, Br и J и некоторым отличием свойств F две из трех точек пересечения практически совпадут. Выпадение фторидов

* См. также рис. 1, *А*: если, например, $\Delta H_{MgCl_2} - \Delta H_{MgBr_2} = -29{,}7$, то $\Delta H_{BaCl_2} - \Delta H_{BaBr_2} = -25{,}2$, причем разница в значениях этих величин (4,5 ккал) лежит за пределами погрешности значений ΔH. То же можно сказать, например, о разнице между величинами $\Delta H_{CaCl_2} - \Delta H_{MgCl_2}$ и $\Delta H_{CaJ_2} - \Delta H_{MgJ_2}$ (5,2 ккал).

подтверждается и тем, что они несколько выпадают и из закономерного* [практически линейного (см. [4,7])] изменения наклона прямых на рис. 3, *А* (см. рис. 4). Пересечение же ΔH-прямых для родственных соединений можно подтвердить тем, что вертикальное сечение этих прямых также дает прямые линии [4]. Так, проведя вертикали по GaX_3 и TlX_3, получим прямую, изображенную на рис. 3, *Б*.

Этот результат является следствием того, что уравнение (1) удовлетворяется независимо от того, какой атом (или группа атомов) является переменным в ряду сходных веществ.

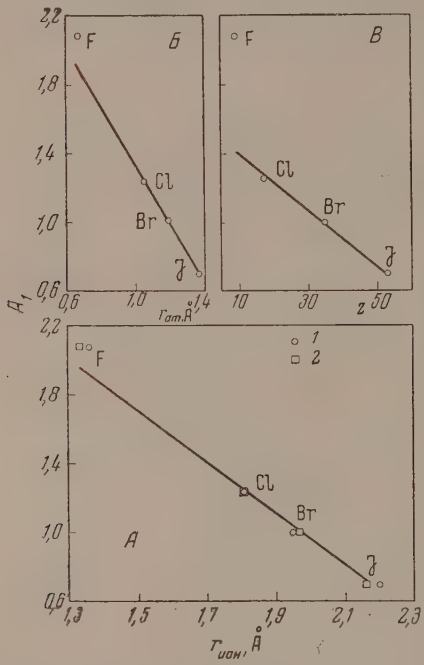


Рис. 4. Зависимость относительного наклона прямых на рис. 3, *А* от: *А* — радиуса ионов (*1* — по Гольдшмидту, *2* — по Паулингу); *Б* — радиуса атомов; *В* — менделеевского числа атомов

Очевидно, что и на рис. 3, *Б* прямые также пересекутся в одной точке (координаты которой совпадут с координатами точки пересечения на рис. 3, *А*). Сближение прямых на рис. 3, *Б* в сторону более тяжелых атомов является следствием того, что в общем случае величины $\Delta(\Delta H)$ растут с уменьшением размеров атома. Легко видеть, что точки для фторидов в отличие от других галогенов лягут на наклонную прямую [4]. Проведя вертикали на рис. 3, *Б*, мы получили бы, разумеется, рис. 3, *А*.

Если соблюдение (1) позволяет оценить значение ΔH всех веществ ряда по значениям ΔH двух веществ и значениям ΔH для стандартного ряда, то рассмотрение нескольких рядов, т. е. обращение к графикам типа рис. 3, в ряде случаев позволяет найти значения ΔH по одной величине; установив же зависимость A_1 от свойств частиц, можно иногда определить эти значения, не располагая ни одной величиной. Кроме того, как видно из рис. 3, рассмотрение нескольких рядов имеет то преимущество, что точки, выпадающие из каждой прямой, в свою очередь, образуют линии, близкие к прямым; это позволяет оценить и значения ΔH веществ, несколько отличающихся от прочих соединений данного ряда.

При применении уравнения (1) к соединениям высших периодов и подгрупп не всегда следует ожидать удовлетворительных результатов, так как здесь может сказаться влияние таких факторов, как варьирование валентности, не целиком заполненные уровни, лантанидное сжатие, вторичная периодичность. Однако и для таких соединений путем сопоставления соответствующих групп веществ часто можно добиться достаточно удовлетворительных результатов, во всяком случае — избежать качественных несоответствий (см. стр. 601).

Уравнение (1) не находится в принципиальном противоречии и со скрытой периодичностью в значениях ΔH [13]. Эта периодичность заключается в том, что отношение теплот образования двух веществ, отличающихся по составу элементами — соседями по периодической системе, является величиной переменной. Но и уравнению (1) в общем случае соответствуют прямые, проходящие не через начало координат ($B_1 \neq 0$); поэтому например,

$$\frac{\Delta H_{MgCl_2}}{\Delta H_{CaCl_2}} = A_1 + \frac{B_1}{\Delta H_{CaCl_2}} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta H_{CaCl_2}}{\Delta H_{SrCl_2}} = A_1 + \frac{B_1}{\Delta H_{SrCl_2}} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta H_{MgCl_2}}{\Delta H_{CaCl_2}} \neq \frac{\Delta H_{CaCl_2}}{\Delta H_{SrCl_2}}.$$

* Аналогичные закономерности констатировались и раньше (см., например, [12]).

В соответствии с тем, что уравнение (1) обязано своим происхождением подобию двух рядов веществ, оно применимо (при постоянных внешних условиях) к самым разнообразным классам сходных соединений (как неорганических, так и органических). Однако, даже для неорганических соединений, объясняя происхождение уравнения (1) одинаковым характером закономерного изменения ΔH в двух рядах, разумеется, не всегда можно связывать эту закономерность именно с подобием зависимости ΔH от z в этих рядах, так как вид аргумента в функциональной связи ΔH — g зависит от того, по какому принципу сформированы сопоставляемые ряды соединений.

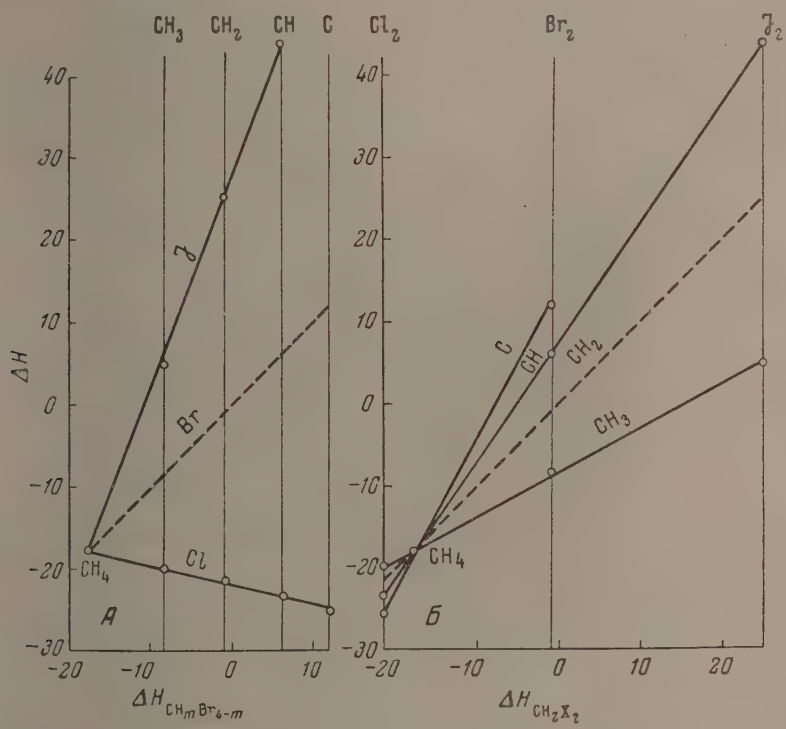


Рис. 5. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования (ккал/моль): *А* — иод-, хлор- и бромзамещенных метана; *Б* — моно-, три- и тетра-(хлор-, бром- и иод-)замещенных и ди- (хлор-, бром,- иод-) замещенных метана

Если, например, прямизну для рядов $MeCl_2 \cdot H_2O$—$MeBr_2 \cdot H_2O$ можно объяснить сходной зависимостью соответствующих значений ΔH от свойства Me (например, от z_{Me}), то в рядах $MgCl_2 \cdot nH_2O$—$CaCl_2 \cdot nH_2O$ прямизна ΔH_{II} — ΔH_{I}-линии является следствием подобия зависимости ΔH от числа молекул H_2O (в родственных по свойствам и структуре кристаллогидратах). Аналогичное объяснение применимо и к соответствующим комплексным соединениям, смешанным окислам и т. д.

Возможность же применения уравнения (1), например, для гомологических рядов, объясняется тем, что, как известно, теплоты образования веществ в двух таких рядах,— если исключить первые члены каждого ряда,— являются примерно линейной функцией числа CH_2-групп. Точность результатов, вычисленных для этих соединений по уравнению (1), достаточно велика не только потому, что упомянутые выше источники

погрешности здесь проявляются незначительно (особенно для газообразных веществ), но еще и по той причине, что отступление от аддитивности в значениях ΔH не для первых, но для низших членов родственных гомологических рядов примерно одинаково и при сопоставлении, отвечающем уравнению (1), практически погашается.

Возможность применения рассматриваемого метода к рядам, построенным последовательным замещением, показана на рис. 5 на примере соединений CH_mX_{4-m} (X = Cl, Br, J).

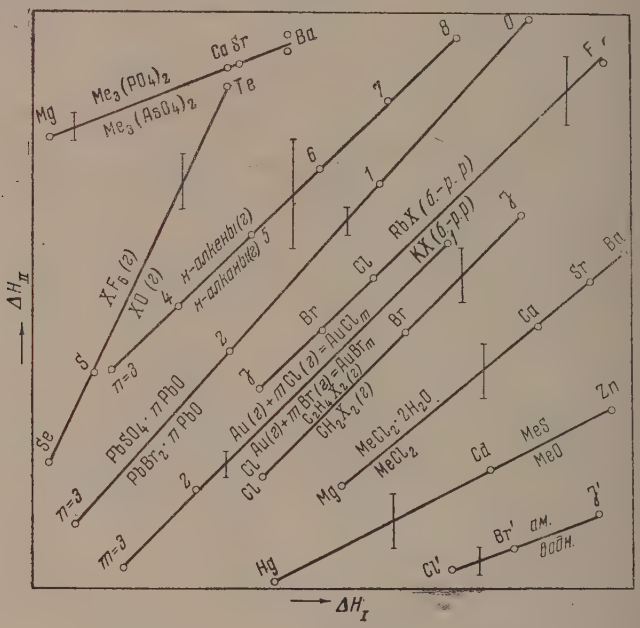


Рис. 6. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования (ккал/моль) некоторых групп различных соединений (значения ΔH для аммиачных ионов заимствованы из [14])

На рис. 6 приведены отдельные примеры, иллюстрирующие применимость уравнения (1) к теплотам образования различных групп соединений *.

Несколько слов о некоторых из этих прямых.

Линия $(\Delta H_{RbX})_{б.-р.р} - (\Delta H_{KX})_{б.-р.р}$ параллельна биссектрисе координатного угла, так как для бесконечно разбавленного раствора, в силу независимости свойств (в том числе энтальпии) данного иона от свойств другого иона, $\Delta H_{II} - \Delta H_I = \text{const}$, т. е. $A_1 = 1$. Поэтому для различных веществ прямые, отвечающие уравнению (1), будут иметь наклон 45° (при равномасштабных координатах) и будут параллельны друг другу, причем отмеченного выше выпадения точек для соединений элементов второго периода здесь не должно наблюдаться (см. также рис. 7). Этот пример можно рассматривать как предельный случай типа, представленного на рис. 3, когда точка схождения прямых перемещается в бесконечность. Ясно, что для растворов, в которых степень диссоциации значительно отличается от единицы, зависимость $\Delta H_{II} =$

* На этом рисунке, как и на рис. 9, ради единообразия приняты одинаковые обозначения: символ над прямой в сочетании с символами, расположенными около точек, соответствует веществам, для которых значения ΔH отложены на оси ординат; цифры около точек означают число атомов углерода (в соответствующих гомологических рядах). Масштаб нанесен в виде вертикального отрезка, который во всех случаях соответствует ± 5 ккал. На рис. 6 и 9 положение прямых произвольно и продиктовано соображениями удобства.

$= \varphi(\Delta H_{\mathrm{I}})$ должна быть представлена графиком, промежуточным по типу между рис. 3 и 7, так как в этом случае $A_1 \neq 1$. Кроме того, пересечения в одной точке, вероятно, будут менее удовлетворительными, так как, вообще говоря, при $c_{\text{нас.}} > c > 0$ скажется специфика каждого электролита (в сравнимых условиях растворы будут, строго говоря, при одинаковых активностях, а не при одинаковых концентрациях).

Из расположения точек на прямой для $XF_6 - XO$ (X = S, Se, Te) видно, что, несмотря на вторичную периодичность, уравнение (1) может находиться даже в хорошем количественном соответствии с опытом: немонотонность хода теплот образования гексафторидов и окислов S, Se и Te для обоих рядов оказывается количественно одинаковой.

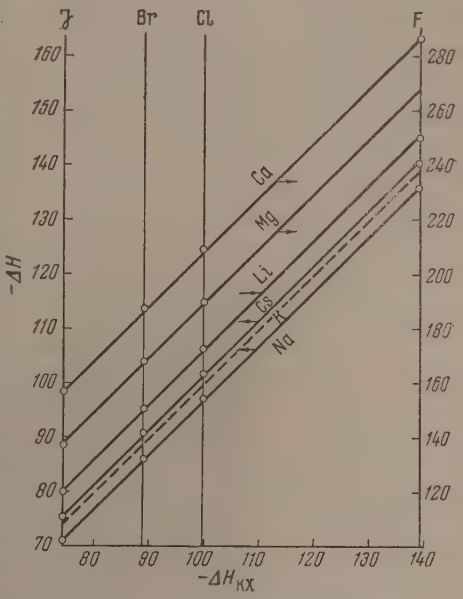


Рис. 7 Взаимосвязь между стандартными теплотами образования (ккал/моль) бесконечно разбавленных растворов галогенидов некоторых металлов и галогенидов калия

В заключение укажем на связь между уравнением (1) и некоторыми другими соотношениями, предложенными для вычисления теплот образования отдельных групп веществ.

Уравнение (1) отвечает уточнению правила А.М.Беркенгейма [15]*. Действительно, последнее отвечает допущению, что на $\Delta H_{\mathrm{II}} - \Delta H_{\mathrm{I}}$-прямой точки, соответствующие соединениям одной подгруппы элементов, должны быть расположены на равном расстоянии; однако это является грубым приближением (см., например, рис. 1*A*, 3, а также рис. 2 в [1]). Уравнение (1) можно связать также с уточнением закономерностей, установленных Тромбом и Сю [16], так как разность в значениях ΔH, например, двух галогенидов одного и того же элемента, зависит от природы последнего (см. рис. 3, *A* и сноску на стр. 597). Поэтому и постоянство разности энергии решетки таких соединений, на которое указывал Сю, является весьма приближенным (см. также [7]). Уравнение (1) отличается большим соответствием с опытом и от правила термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского [17], так как оно, в отличие от этого правила, отвечает различному (см. рис. 2) (но практически совпадающему для двух рядов родственных соединений) характеру зависимости ΔH от z (для неорганических соединений элементов данной подгруппы) **. Укажем также на то, что «закон постоянных разностей», установленный в качестве эмпирического правила Фавром и Зильберманом [18] и получивший теоретическое обоснование в работе Н. Е. Хомутова [19], отвечает частному случаю, когда в уравнении (1) $A_1 = 1$.

Соотношение (1) можно увязать также и с правильностями в значениях теплот образования органических соединений. Так, случай практически равномерного расположения точек на $\Delta H_{\mathrm{II}} - \Delta H_{\mathrm{I}}$-прямой (см., например, соответствующую прямую на рис. 6) отвечает уравнению

$$\Delta H \approx a + bn, \qquad (7)$$

* На что обращал внимание и В. В. Фомин [8], предложивший уравнение (1′) именно с целью уточнения этого правила.

** Разумеется, в тех частных случаях, когда можно считать, что $\varphi(z) \approx \lg z$, правило логарифмики и уравнение (1) приводят к практически совпадающим результатам.

в котором ΔH является линейной функцией числа атомов углерода n. Это приближенное соотношение в числе других, подобных ему, широко используется в расчетной практике (см., например, [20]).

Пример применения уравнений (1) для вычисления теплот образования

За недостатком места ограничимся только одной группой неорганических соединений — галогенидами (и их гидратами). Выбор указанных соединений обусловлен, во-первых, тем, что значения ΔH известны для многих галогенидов; это не только увеличивает возможность интерполяции и экстраполяции, но и позволяет ввести в сопоставление наиболее близкие по свойствам группы веществ и тем самым повысить точность вычисления*.

Во-вторых, для галогенидов погрешность имеющихся в литературе значений ΔH в общем несколько меньше, чем для других соединений. В-третьих, влияние упомянутых выше привходящих факторов здесь, повидимому, во многих случаях не очень велико.

Анализ данных по теплотам образования приводит к следующим соображениям. Значения ΔH для галогенидов K, Rb и Cs, рекомендованные в [21] и [22], повидимому, более надежны, чем принятые в [10], так как ход первых (например, на графике ΔH—z) в отличие от вторых отвечает ходу ΔH для соответствующих соединений элементов второй и третьей групп. Выпадение точек для фторидов наблюдается на каждой прямой. Оно является естественным, однако из-за недостатка данных и из-за разноречивости многих из них это отклонение в настоящее время затруднительно облечь в форму достаточно точного количественного соотношения. Немонотонный ход ΔH в некоторых рядах [$Al^{\cdot\cdot\cdot}$—$In^{\cdot\cdot\cdot}$—$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$—$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ (рис. 3), $U^{\cdot\cdot\cdot}$—$Mo^{\cdot\cdot\cdot}$—$W^{\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$—$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$—$W^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Cs^{\cdot}$—$K^{\cdot}$—$Rb^{\cdot}$—$Na^{\cdot}$—$Li^{\cdot}$] не приводит к качественным несообразностям. Для галогенидов редких земель следовало бы ожидать точных результатов применения уравнения (1); однако возможность использования этого уравнения ограничивается разноречивостью значений ΔH в различных работах. Так, теплоты образования хлоридов пяти лантанидов, рекомендованные в [23], существенно отличаются от справочных величин [10] (что, возможно, объясняется [23] пироформностью металлов). Это расхождение (от 2,1 до 7,9 ккал/моль) достигает значений, в несколько раз бо́льших, чем разница в величинах ΔH для смежных по периодической системе хлоридов лантанидов.

В табл. 1 приведены вычисленные по уравнению (1) приближенные значения ΔH некоторых галогенидов, для подавляющего большинства которых экспериментальные данные отсутствуют.

В заключение остановимся на кристаллогидратах галогенидов. В первом приближении можно считать, что

$$\Delta(\Delta H) = \Delta H_{MeX_m \cdot nH_2O} - \Delta H_{MeX_m} \approx 72n; \qquad (8)$$

но разброс точек относительно прямой, отвечающей этому уравнению, очень велик; так, для $n = 4$ он достигает ± 24 ккал/моль. Уточнением (8) явилось бы уравнение

$$\Delta(\Delta H) \approx a + b \cdot n, \qquad (9)$$

в котором a и b — постоянные в пределах данного ряда гидратов; a — невелико (часто близко к нулю), а b колеблется в сравнительно узких пределах. Однако и уравнение (9) приводит к грубо приближенным результатам, так как в пределах каждого ряда соединений величины $\Delta(\Delta H)$

* Здесь уместно обратить внимание на явную недостаточность фонда экспериментальных данных по теплотам образования. Даже для галогенидов, которые являются, пожалуй, самым изученным классом соединений, значения ΔH известны меньше, чем для половины описанных соединений.

Таблица 1

Приближенные значения стандартных теплот образования некоторых галогенидов (ккал/моль)*

Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$
AuF	18	HgF_2	~100	RhJ_2	~—10
BeF_2	~235	$HoBr_3$	194	ScF_3	~370
$BiBr_3$	**60**	InF_3	~246	ScJ_3	128
CJ_4 (г)	**59****	$IrBr_2$	23	$SmBr_3$	207
$CaBr_2$	**163*****	IrJ_2	~—5	SnF_2	~155
$CeBr_3$	218	$LaBr_3$	**221**	$TbBr_3$	200
$CrBr_2$	**77**	LaF_3	~415	TbJ_3	147
$CrBr_3$	96	$LuBr_3$	**188**	TbJ_4	~155******
$CuBr_2$	**30******	$MoCl_3$	60	$TiCl_4$	195
CuF	**50*******	$NdBr_3$	212	TlF	~72
$DyBr_3$	197	$NpBr_5$	186	$TuBr_3$	~190
$ErBr_3$	~191	NpJ_5	~131	UBr_5	205
$EuBr_3$	~205	PdJ_3	~—12	UBr_6	212
EuJ_3	152	$PmBr_3$	210	UF_4	~460*******
FeF_2	~160	PmJ_3	157	UJ_5	130
FrBr	95	$PrBr_3$	215	UJ_6	133
FrCl	104	$RaBr_2$	185	YBr_3	~195
FrF	~122	$RaCl_2$	**208**	YF_3	~382
FrJ	82	RaF_2	~290	$YbBr_3$	~194
$GdBr_3$	203	RaJ_2	149	ZrF_4	~390
$HfBr_4$	~219	$RhBr_2$	~16	ZrJ_4	**141********

* Жирным шрифтом набраны наиболее надежные значения ΔH°_{298}, вероятная погрешность которых не превышает 1—2 ккал/моль.

** Экстраполяция по рис. 5.

*** Эта величина близка к 162,22 [21] и представляется более вероятной, чем 161,3 ккал [10].

**** Эта величина представляется более вероятной, чем 33,2 [10].

***** Эта величина представляется более вероятной, чем 60 [22], и совпадает с рекомендованной в [21].

****** Эта величина представляется более вероятной, чем 131 [10].

******* Эта величина представляется более вероятной, чем 443 [10].

******** Эта величина представляется более вероятной, чем 130 [10].

зависят от n [особенно велико различие в значении $\Delta(\Delta H)$ между $n = 0$ и $n = 1$. Так, для $SrCl_2 \cdot nH_2O$ в соответствии с экспериментальными данными

$$\Delta H_{SrCl_2 \cdot H_2O} - \Delta H_{SrCl_2} = 73{,}7; \quad \Delta H_{SrCl_2 \cdot 2H_2O} - \Delta H_{SrCl_2 \cdot H_2O} = 72{,}0;$$
$$^1/_4\ (\Delta H_{SrCl_2 \cdot 6H_2O} - \Delta H_{SrCl_2 \cdot 2H_2O}) = 70{,}9 \text{ ккал.}$$

Теплоты образования гидратов соединений данной подгруппы элементов можно связать с радиусами соответствующих ионов. Отсутствие необходимых данных по ΔH позволяет установить эту связь в количественной форме лишь для соединений вида $MgCl_2 \cdot nH_2O$ подгруппы Be. Наиболее простое соотношение получается при выражении величины $\Delta(\Delta H)$ через радиус катионов $r_{Me^{\cdot\cdot}}$; для $n = \text{const}$ оно имеет вид

$$\Delta(\Delta H) \approx \alpha - \beta r_{Me^{\cdot\cdot}}. \tag{10}$$

Увеличение β с ростом n (рис. 8) обусловлено тем, что переход от данной степени гидратации к последующей связан с тем бо́льшим выделением тепла, чем меньше радиус иона.

Применение уравнения (1) позволяет ввести в сопоставление и безводные соли. Расчет по этому уравнению приводит к достаточно удовлетвори-

тельным результатам, что можно показать на примере соотношений

$$\Delta H_{II} \approx 0{,}989\,\Delta H_I - 14{,}6$$

и

$$\Delta H_{II} \approx 0{,}987\,\Delta H_I + 10{,}4.$$

Первое из них в рядах $LiCl \cdot nH_2O$ (II) — $LiBr \cdot nH_2O$ (I) дает для $LiCl \cdot nH_2O$ (n=0, 1, 2, 3) среднюю ошибку в 0,4 ккал/моль, второе — в рядах $BaCl_2 \cdot nH_2O$ (II)—$SrCl_2 \cdot nH_2O$ (I) для $BaCl_2$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ среднюю ошибку (по сравнению с литературными данными) в 0,3 ккал/моль.

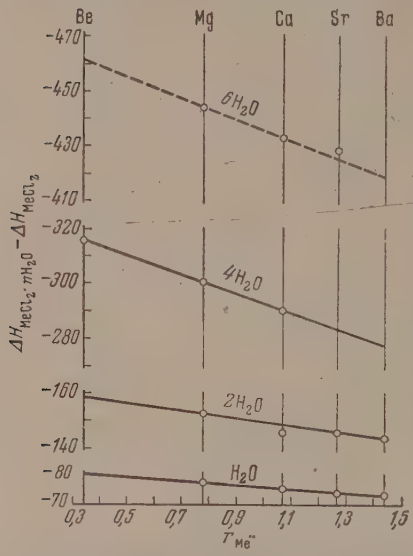


Рис. 8. Зависимость разности в теплотах образования (ккал/моль) кристаллогидратов и безводных хлоридов элементов подгруппы бериллия от радиуса катиона

Значения ΔH и $\Delta(\Delta H)$ зависят от вида соли и от степени ее гидратации, однако при сравнительном методе расчета решающую роль играет величина n. Поэтому сопоставление солей элементов, даже значительно отличающихся по своим свойствам, не приводит к большим ошибкам. Но чем больше несходны эти элементы, тем больше, в общем случае, и коэффициент A_1 в уравнении (1) отличается от единицы. Так, для ряда $AgF \cdot nH_2O$ (II)—$MgCl_2 \cdot nH_2O$ (I)

$$\Delta H_{II} \approx 0{,}938\,\Delta H_I + 95{,}4.$$

Когда уравнение (1) применяется к группам солей, в которых различные ионы являются соседями по подгруппе, то значение A_1 будет близко к единице. При этом в двух таких уравнениях коэффициенты A_1 практически совпадают, т. е. линии $\Delta H_{II} = \varphi(\Delta H_I)$ близки к параллельным; иначе говоря, величины $\Delta(\Delta H)$ не зависят от n.

Если же элементы, которыми одна соль отличается от другой, не только являются соседями по подгруппе, т. е. обладают почти одинаковой электронной конфигурацией, но, кроме того, имеют близкие ионные радиусы, то тогда не только A_1 практически совпадает с единицей, но и B_1 является незначительной величиной. Примером могут служить гидраты $NiCl_2 \cdot nH_2O$ (II) и $CoCl_2 \cdot nH_2O$ (I), для которых со средней ошибкой в 0,3 ккал/моль экспериментальные данные описываются уравнением

$$\Delta H_{II} \approx 1{,}00\,\Delta H_I + 2{,}5,$$

отвечающим на графике $\Delta H_{II} = \varphi(\Delta H_I)$ линии, параллельной биссектрисе координатного угла. Разумеется, для того чтобы величина $\Delta H_{II} - \Delta H_I$ не зависела от n, условие равенства радиусов ионов не является достаточным. Так, хотя для Ni и Mg разница в r_{Me} меньше, чем для Ni и Co, однако, для первых в отличие от вторых величина $\Delta H_{II} - \Delta H_I$ зависит от числа молей кристаллизационной воды.

Значения ΔH с той или иной точностью известны для 108 гидратов галоидных солей, из них для 11 фторидов, 53 хлоридов, 26 бромидов и 18 иодидов. На основании этих данных были вычислены значения ΔH для 35 неизученных солей (2 фторидов, 20 хлоридов, 10 бромидов и 3 иодидов)*. Эти данные приведены в табл. 2.

* Вопрос об устойчивости этих веществ здесь не рассматривается.

Точность вычисления ΔH кристаллогидратов по приближенному уравнению (1) ограничена не только ошибками в экспериментальных значениях ΔH,—усугубленными тем, что во многих случаях разница в величинах $\Delta(\Delta H)$ по порядку совпадает с этими ошибками,— но в принципе и

Таблица 2

Приближенные значения стандартных теплот образования некоторых кристаллогидратов галогенидов (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$	Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{293}$
$AgF \cdot 2H_2O$	191	$FeCl_3.4H_2O$	388
$BaBr_2.4H_2O$	467	$KF.4H_2O$	206
$BaBr_2.6H_2O$	611	$NaJ.H_2O$	142
$BaCl_2.4H_2O$	487	$NaJ.3H_2O$	280
$BaCl_2.6H_2O$	629	$MgBr_2.H_2O$	202
$BeCl_2.H_2O$	203	$MgBr_2.2H_2O$	276
$BeCl_2.2H_2O$	281	$MgBr_2.4H_2O$	425
$BeCl_2.6H_2O$	587	$MgCl_2.6H_2O$	600***
$CaBr_2.H_2O$	239*	$SnCl_2.4H_2O$	366
$CaBr_2.2H_2O$	311*	$SnCl_2.6H_2O$	505
$CaBr_2.4H_2O$	453*	$SrCl_2.4H_2O$	482
$CaCl_2.2H_2O$	338**	$SrCl_2.6H_2O$	624
$CoBr_2.2H_2O$	200	$SrJ_2.4H_2O$	283
$CoBr_2.4H_2O$	343	$RaCl_2.H_2O$	280
$CuCl_2.H_2O$	123	$RaCl_2.4H_2O$	484
$CuCl_2.4H_2O$	334	$RaCl_2.6H_2O$	350
$CuCl_2.6H_2O$	473	$TlCl_3.2H_2O$	228
$FeCl_2.6H_2O$	513	$TlCl_3.6H_2O$	506
$FeCl_3.2H_2O$	244		

* Значение ΔH_{CaBr_2} принято равным — 163 (вместо — 161,3, рекомендованного в [10]).

** Эта величина (вместо 335,5 [10]) дает на графике $\Delta H_{MeCl_2 \cdot nH_2O} - \Delta H_{CaCl_2 \cdot nH_2O}$ лучшие результаты для семи веществ из восьми.

*** Эта величина представляется более вероятной, чем 597,4 [10].

тем, что характер связи молекул воды и их размещение в гидрате может быть различным. Однако погрешность расчета не очень велика. Так, среднее отклонение рассчитанных значений от экспериментальных составляет 0,5 ккал, а вероятная погрешность большинства значений ΔH, приведенных в табл. 2, порядка 1 ккал.

О применении (1) к энергетическим эффектам различных процессов

Хотя, как это было оговорено вначале, настоящая статья посвящена в основном теплотам образования из простых веществ, однако в ней целесообразно хотя бы бегло упомянуть о возможности распространения (1) и на некоторые другие процессы. Ради экономии места перечень подобных процессов сведен в табл. 3.

Уравнение (13) было рассмотрено Лотье [5]. А. П. Пурмаль [24] применил уравнение (15) для расчета энергий активации радикальных реакций. Уравнение (16) было применено автором [7]; это соотношение для ионных кристаллов обусловлено подобием зависимости энергии решетки от радиусов ионов в двух рядах сходных соединений *. О возможности применения (17) упоминалось в [4].

* Если учесть некоторое выпадение линий для соединений элементов второго периода, то можно несколько уточнить приведенные в [7] значения U для CsF (170), BeF_2 (818) и BeJ_2 (664 ккал/моль).

Таблица 3

Процесс*	Пример	Уравнение
Однотипные реакции	$MeX_2 + nH_2O = MeX_2 \cdot nH_2O$	$\Delta H_{II} \approx A_1 \cdot \Delta H_I + B_1$ (11)
Образование смешанных соединений	$Me'X' + Me''X''O_4 = Me'X' \cdot Me''X''O_4$	$\Delta H_{II} \approx A_1 \cdot \Delta H_I + B_1$ (12)
Сгорание	$C_nH_{2n-2} + (1{,}5n - 0{,}5)\,O_2 = nCO_2 + (n-1)\,H_2O$	$(\Delta H_{сгор})_{II} \approx A_1 (\Delta H_{сгор})_I + B_1$ (13)
Растворение	$MeX_2 + aq = MeX_2\,(aq)$	$(\Delta H_р)_{II} \approx A_1 (\Delta H_р)_I + B_1$ (14)
Диссоциация (на газообразные радикалы)	$RX = R + X$	$\varepsilon_{II} \approx A_1 \varepsilon_I + B_1$ (15)
Синтез кристаллов из газообразных ионов	$Me^{\cdot}\,(г) + X'\,(г) = MeX\,(т)$	$U_{II} \approx A_1 U_I + B_1$ (16)
Ионизация	$X = X^{i}$	$(I_i)_{II} \approx A_1 (I_i)_I + B_1$ (17)
Испарение	$C_nH_{2n+2}\,(ж) = C_nH_{2n+2}\,(г)$	$(\Delta H_{пар})_{II} \approx A_1 (\Delta H_{пар})_I + B_1$ (18)

* Разумеется, на точности результатов расчета в общем случае не отразится то обстоятельство, что характеристикой не всех перечисленных процессов будет, строго говоря, величина ΔH.

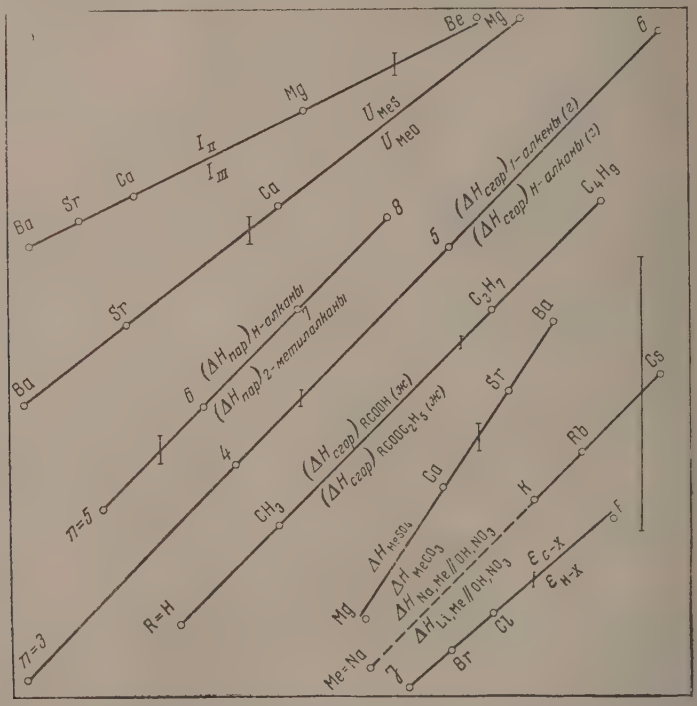


Рис. 9. Взаимосвязь между энергетическими эффектами (ккал/моль) в некоторых процессах (значения термических эффектов в щелочнонитратных двойных системах заимствованы из [25])

На рис. 9 изображено несколько прямых, каждая из которых на частном примере иллюстрирует уравнения (11)—(18)*. Эти прямые соответствуют (слева вниз направо): второму и третьему ионизационным потенциалам в ряду Be—Ba; энергиям решетки сульфидов и окислов тех же эле-

* См. сноску на стр. 600.

ментов; теплотам испарения в нормальной точке кипения н.алканов и 2-метилалканов; теплотам сгорания 1-алкенов и н.алканов, карбоновых кислот и их эфиров, теплотам диссоциации сульфатов и карбонатов в ряду Mg—Ba, термическим эффектам в щелочно-нитратных двойных системах и средним энергиям диссоциации C—X и H—X (X = F, Cl, Br, J).

ВЫВОДЫ

1. Описаны методы сравнительного расчета различных свойств на частном примере тепловых эффектов (теплот образования и теплот некоторых других процессов).

2. В данной части статьи рассмотрен один из этих методов и при его помощи вычислены приближенные значения теплот образования 100 неорганических соединений, в том числе 57 галогенидов и 35 кристаллогидратов галогенидов, экспериментальные данные для которых отсутствуют.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **27**, 934, 1953.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 938, 1955.
3. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1132, 1955.
4. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1328, 1955.
5. R. Lautié, Bull. Soc. chim., **5**, 1306, 1938.
6. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **28**, 353, 1954.
7. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **28**, 1136, 1954.
8. В. В. Фомин, Журн. физ. химии, **27**, 1689, 1953.
9. В. В. Фомин, Журн. физ. химии, **28**, 1896, 1954.
10. Selected values of chemical thermodynamic properties by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine a. J. Jaffe. Natl. Bur. Stand., Circ. 500, Washington, 1952.
11. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Carnegie Press., Pittsbourgh, 1953.
12. Ю. М. Голутвин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **11**,32, 1947.
13. В. П. Шишокин, Журн. общ. химии, **23**, 1689, 1953.
14. W. L. Jolley, Chem. Rev., **50**, 351, 1952.
15. А. М. Беркенгейм. Основы теоретической химии, изд. 3-е, ГИЗ, М., 1922. Z. phys. Chem., **136**, 231, 1928.
16. F. Trombe, C. R., **218**, 457, 1944; P. Sue, Journ. chim. phys., **42**, 45, 1944.
17. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 568, 1948.
18. P.-A. Favre et J.—T. Silbermann, Ann. chim. et. phys., **37**, 406, 1853.
19. Н. Е. Хомутов., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **6**, 134, 1940.
20. F. D. Rossini и др., Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **34**, 263, 1945; **36**, 269, 455, 1946; **37**, 51, 1946; C. D. F. Eerbeck, Rec. trav. chim., **72**, 5, 1953. J. J. Steggerda, Ingenieur, **66**, 1, 1954; П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, **29**, 718, 1955 и др.
21. Термические константы неорганических веществ. Составители: Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. Н. Анваер, Изд-во АН СССР, 1949.
22. The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials. Ed. by L. L. Quill, N. Y., 1950.
23. F. H. Spending a. J. P. Flynn, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 1474, 1954.
24. А. П. Пурмалъ, Журн. физ. химии, **30**, 172, 1956.
25. Г. Г. Диогенов, Журн. общ. химии, **23**, 20, 1953.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СРЕДНИЕ ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

О. А. Осипов и И. К. Шеломов

Вопрос о связи между диэлектрической проницаемостью полярных жидкостей и дипольным моментом является весьма важным для теории жидкого состояния. В литературе этому вопросу посвящен ряд работ [1—5]. Общеизвестная формула Дебая:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d}=\frac{4}{3}\pi N\left(\alpha+\frac{\mu}{3kT}\right), \tag{1}$$

для определения дипольного момента молекулы полярного вещества по величине диэлектрической проницаемости применима только к газам и к сильно разбавленным растворам полярного компонента в неполярном растворителе. В случае же чистых полярных жидкостей эффективная ориентационная поляризация ($P_ж$) меньше идеальной ориентационной поляризации ($P_г$) и формула (1) не может быть применима для вычисления дипольного момента молекулы чистой полярной жидкости.

Дебай показал, что причиной этого является наличие внутреннего локального поля, создаваемого полярными молекулами. Взаимное влияние полярных молекул друг на друга уменьшает ориентацию во внешнем поле, а это приводит к тому, что кинетическая частица в жидкости обладает как бы меньшим дипольным моментом ($\mu_ж$) по сравнению с ее моментом в паре ($\mu_г$). По Дебаю эти две величины сязаны между собою следующим соотношением [1]:

$$\mu_г=\frac{\mu_ж}{\sqrt{1-L^2(E\mu/kT)}}, \tag{2}$$

где $L(E\mu/kT)$ — функция Ланжевена, E — количественная характеристика действующего поля.

Уравнение (2), несмотря на свою общетеоретическую ценность, неприменимо для вычисления дипольных моментов, так как теория Дебая не дает удовлетворительного выражения для определения E.

В 1936 г. Онзагер [2], на основании определенных модельных представлений, вывел формулу, устанавливающую связь между дипольным моментом и диэлектрической проницаемостью полярных жидкостей:

$$\frac{(\varepsilon-n^2)(2\varepsilon+n^2)}{\varepsilon(n^2+2)}=\frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT}, \tag{3}$$

где N — число молекул в 1 см^3; n — показатель преломления. Теория Онзагера страдает рядом серьезных недостатков и формула (3) количественного совпадения результатов с опытными данными не дает.

В статистической теории Кирквуда [3] также была сделана попытка найти связь между диэлектрической проницаемостью полярных жидкостей и дипольным моментом. Теория Кирквуда свободна от недостатков, присущих теории Онзагера, и является более строгой. Однако математические формулы этой теории содержат трудно определяемые параметры и не всегда могут быть использованы для определения дипольного момента.

В связи со сказанным, заслуживает серьезного внимания эмпирическая формула, предложенная Я. К. Сыркиным [4]:

$$\frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT}=\frac{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d}-R}{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2}, \qquad (4)$$

где M — молекулярный вес, d — полотность, R — рефракция.

Я. К. Сыркин на большом числе примеров показал применимость формулы для определения дипольного момента по величине диэлектрической проницаемости чистой полярной жидкости. Формула (4) применима также к системам, состоящим из двух полярных жидкостей [5].

Для сильно ассоциированных жидкостей с водородной связью (спирт, вода, аммиак) формула дает слишком большие значения дипольных моментов. Здесь мы, повидимому, имеем дело с образованием определенных молекулярных комплексов, с появлением новой связи, что приводит к значительному изменению дипольного момента. Это обстоятельство дает возможность применить формулу Я. К. Сыркина для выявления комплексообразования в жидких системах.

В настоящей работе сделана попытка дать некоторое теоретическое истолкование формуле (4) и применить ее для выявления комплексообразования в двойных жидких системах.

Поляризуемость α связана со средним дипольным моментом m соотношением

$$\alpha=\frac{\overline{m}}{E}, \qquad (5)$$

где E — действующее поле, равное сумме внешнего и внутреннего полей, создаваемых полярными молекулами.

Можно показать, что при отсутствии внешнего поля все диполи будут стремиться ориентироваться во внутреннем поле параллельно ему; следовательно, параллельно друг другу*. Но в случае параллельной ориентации диполей все тангенциальные составляющие напряженности их полей взаимно компенсируются, и поэтому все поле будет складываться только из нормальных составляющих напряженностей полей отдельных диполей. Согласно электростатике, нормальная составляющая напряженности поля диполя равна μ/r^3, где r — радиус-вектор. Допуская, что напряженность поля в данной точке является аддитивной величиной, состоящей из полей всех окружающих диполей в первом приближении, можно рассчитать значение внутреннего поля.

Опишем вокруг точки сферу радиусом r, куда войдут все диполи, создающие поле в данной точке. Если N — число диполей в единице объема, то число диполей, вошедших в сферу, будет $^4/_3\,\pi\, r^3N$

$$\frac{4}{3}\pi N\mu=E. \qquad (6)$$

---

* В самом деле энергия ориентации диполя в электрическом поле равна

$$\omega=-(\overline{E\mu})=-E\mu\cos\gamma,$$

где α — угол между направлением поля и осью диполя.

Термодинамически система будет устойчивой при минимальном значении ω. Дифференцируя уравнение (a), получим

$$\frac{\partial\omega}{\partial\gamma}=E\mu\sin\gamma=0, \qquad \gamma=\left|\begin{matrix}0\\ \pi\end{matrix}\right.,$$

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial\gamma^2}=E\mu\cos\gamma, \qquad \left.\frac{\partial^2\omega}{\partial\gamma^2}\right|_{\gamma=0}>0, \qquad \left.\frac{\partial^2\omega}{\partial\gamma^2}\right|_{\gamma=\pi}<0.$$

Следовательно, максимальное значение ω будет соответствовать случаю, когда угол между направлением поля и осью диполя будет равен нулю.

Из уравнений (5) и (6) следует

$$\overline{m} = \frac{4}{3}\pi N\alpha\mu. \tag{7}$$

В отстуствие внешнего поля полярную жидкость можно рассматривать как совокупность невзаимодействующих диполей, на которые наложено поле, равное по величине внутреннему. В этом случае может быть применено уравнение Клаузиса — Моссоти:

$$\frac{4}{3}\pi N\alpha = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}. \tag{8}$$

Подставляя значения поляризуемости из (8) в (7), получим

$$\overline{m} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\mu. \tag{9}$$

Дебай [1], проводя усреднение по всем возможным направлениям ориентации диполя относительно направления поля, нашел

$$\overline{m} = L\left(\frac{E\mu}{kT}\right)\mu. \tag{10}$$

Совместное решение уравнений (9) и (10) дает для функции Ланжевена следующее выражение:

$$L\left(\frac{E\mu}{kT}\right) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}. \tag{11}$$

Пользуясь уравнением (2), получим

$$\mu_{\text{г}} = \frac{\mu_{\text{ж}}}{\sqrt{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2}}. \tag{12}$$

Уравнение (12) применимо только для слабых полей. При наложении сильного внешнего поля, как это показал А. И. Ансельм [6], изотропность внутреннего поля нарушается, и уравнение становится не справедливым. Однако непосредственным расчетом по уравнению (7) можно показать, что напряженность внутреннего поля значительна по сравнению с внешним приложенным полем, при котором обычно определяется диэлектрическая проницаемость. Следовательно, при небольших внешних полях изотропность практически не нарушается.

Учитывая, что ориентационная поляризация $P_{\text{г}}^{\text{ор}}$ связана с дипольным моментом соотношением

$$P_{\text{г}}^{\text{ор}} = \frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT}$$

и, с другой стороны, по уравнению Клаузиуса — Моссоти

$$P_{\text{ж}}^{\text{ор}} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} - R,$$

из уравнения (12) после некоторых простых преобразований получим формулу Я. К. Сыркина:

$$\frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT} = \frac{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} - R}{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2}, \tag{13*}$$

или

$$P_{\text{г}}^{\text{ор}} = \frac{P_{\text{ж}}^{\text{ор}}}{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2} \tag{14}$$

* Учет атомной поляризации несколько уточняет формулу (13).

Величина $1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2$ имеет определенный физический смысл. Это степень дезориентации (диссоциации) молекул полярной жидкости во внутреннем поле.

В литературе [7] соотношение между числом дезориентированных и общим числом молекул полярной жидкости дается выражением:

$$N' = N\left[1 - L^2\left(\frac{E\mu}{kT}\right)\right]$$

или, согласно уравнению (11),

$$N' = N\left[1 - \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2\right],$$

$N'/N = \eta$ есть степень дезориентации (диссоциации), и она равна

$$\eta = 1 - \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2. \qquad (15)$$

Подставляя (15) в (14), получим

$$\eta = \frac{P_{ж}^{op}}{P_{г}^{op}}. \qquad (16)$$

Как видно из уравнения (16), при $\eta = 1$ при полной дезориентации (диссоциации) всех молекул $P_{ж}^{op}$ должна равняться $P_{г}^{op}$, и вещество должно вести себя, как неполярное.

Как было отмечено выше, уравнение (13) не применимо к соединениям, ассоциированным за счет водородной связи, т. е. когда кинетическая частичка жидкости отлична от таковой в газе. Это предположение особенно ярко подтверждается при рассмотрении ряда карбоновых кислот. Как показывает рентгеноструктурный анализ, карбоновые кислоты за счет водородной связи образуют двойные молекулы, что приводит к уменьшению дипольного момента.

В табл. 1 приведены величины дипольных моментов некоторых карбоновых кислот, рассчитанные по формуле (13), и сопоставлены с экспериментально определенными в газе. Как видно из табл. 1, в жидкой уксусной кислоте наряду с мономерами присутствует некоторое количество димеров, что снижает дипольные моменты до значения 1,48 D.

Таблица 1

Соединение	μ, экспериментальное	μ, вычисленное по формуле (13)
CH_3COOH	1,73	1,48
C_2H_5COOH	1,74	0,92
C_3H_7COOH	0,93	0,88
изо-C_4H_9COOH	0,89	0,90

В то же время пары уксусной кислоты содержат почти исключительно мономеры. Пропионовая кислота в жидком состоянии состоит главным образом из димеров, а в парах — из мономеров. Начиная с масляной кислоты, жидкая и парообразная фазы состоят преимущественно из димеров, и дипольные моменты кислот в обоих состояниях совпадают. Таким образом уравнение (13) в применении к карбоновым кислотам позволяет судить о их молекулярном состоянии в жидкой фазе.

Значительный интерес представляет применение формулы (13) для двойных жидких систем, состоящих из двух полярных компонентов. В этом случае она может быть написана в следующем виде:

$$P_{г}^{op} = \frac{\dfrac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\dfrac{[M_1x + M_2(1-x)]}{d_{12}} - [R_1x + R_2(1-x)]}{1-\left(\dfrac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2}, \qquad (17)$$

где $P_г^{ор}$ — суммарная поляризация обоих компонентов, x — молярные доли первого компонента, d_{12} — плотность раствора.

Если компоненты системы во всем интервале концентраций не меняют своего молекулярного состояния, то величины поляризации $P_г^{ор}$ средних дипольных моментов $\mu_{ср}$, вычисленные по формуле (17), будут равны или близки к сумме поляризации и моментов отдельных компонентов [5]. Наличие же химического взаимодействия между компонентом с образованием в системе комплексных соединений определенного состава, видимо, приведет к увеличению поляризации и средних дипольных моментов. Величины отклонений $\Delta P_г^{ор}$ и $\Delta\mu_{ср}$ от аддитивности должны быть пропорциональными концентрации образующегося в системе комплексного соединения. Следовательно, по величине отклонений можно судить о составе полученного комплекса.

Формула (17) была использована нами для установления комплексообразования в системах: хлороформ — диэтиловый эфир, анилин — пиридин, хинолин — анилин, хинолин — хлороформ, о-толуидин—диоксан, анилин—диоксан, анилин—диэтиловый эфир и уксусная кислота—диоксан. Диэлектрические проницаемости всех систем, за исключением системы хинолин—хлороформ, были измерены нами по методу биений, описанному в предыдущих работах [8,9]. Для системы хинолин—хлороформ мы пользовались данными Ирпа и Глесстона [10]. Все измерения мы проводили при 20±0,1°.

В табл. 2—9 представлены величины диэлектрических проницаемостей, плотностей, рефракции, поляризации, средних дипольных моментов, а также отклонения последних двух величин от аддитивности в зависимости от состава для всех приведенных систем.

Как видно, из приведенных данных, во всех системах без исключения, величины отклонений поляризаций ($\Delta P_г$) и средних дипольных моментов ($\Delta\mu_{ср}$) от аддитивности положительны и лежат в пределах 10—30%.

Таблица 2

Анилин — хинолин

C_6H_7N мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г^{ор}$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	7,20	1,0215	30,57	56,48	1,65		
20,00	8,42	1,0393	32,97	72,35	1,86	8,16	0,12
40,00	9,18	1,0670	35,18	84,45	2,02	12,55	0,18
60,00	9,64	1,0727	37,36	93,36	2,13	12,74	0,19
80,00	9,57	1,0837	39,68	96,20	2,16	8,81	0,10
100,00	9.12	1,0931	41,89	95,00	2,14		

Таблица 3

Анилин — пиридин

C_6H_5N мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г^{ор}$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	7,20	1,0215	30,57	56,48	1,65		
20,00	8,86	1,0136	29,04	72,20	1,87	6,18	0,10
40,00	10,14	1,0059	28,10	86,18	2,04	9,62	0,15
60,00	11,14	0,9980	26,86	95,25	2,15	8,64	0,15
80,00	11,93	0,9909	25,47	101,89	2,22	5,24	0,08
100,00	12,42	0,9820	23,91	106,70	2,27		

Таблица 4

Хлороформ — хинолин

C_9H_7N мол. %	$\varepsilon_{25°}$	$d_4^{25°}$	R	$P_г$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0.00	4,815	1,4890	21,36	34,12	1,28		
9,20	6,023	1,4420	23,20	47,73	1,52	7,80	0,16
19,30	7,054	1,3939	25,31	59,45	1,69	12,92	0,23
31,80	7,972	1,3367	27,91	70,70	1,85	16,46	0,30
49,00	8,722	1,2661	31,42	81,75	1,99	16,65	0,29
65,30	9,090	1,2052	34,77	88,22	2,06	12,82	0,20
82,80	9,217	1,1459	38,36	93,11	2,12	6,66	0,10
100,00	9,293	1,0933	41,89	97,35	2,17		

Таблица 5

Анилин — эфир

$(C_2H_5)_2O$ мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	7,20	1,0215	30,57	56,48	1,65	6,23	0,08
20,00	7,062	0,9694	28,59	59,31	1,69	8,42	0,14
40,00	6,749	0,9097	27,56	60,10	1,71	9,78	0,16
50,00	6,601	0,8808	26,99	60,27	1,72	9,87	0,15
60,00	6,280	0,8513	26,07	59,20	1,69	7,31	0,12
80,00	5,452	0,7850	24,24	54,20	1,62		
100,00	4,344	0,7153	22,33	44,50	1,45		

Таблица 6

Хлороформ — эфир

$(C_2H_5)_2O$ мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	4,942	1,4892	21,42	36,38	1,32	11,45	0,20
20,00	5,919	1,3220	21,48	49,40	1,55	17,64	0,28
40,00	6,280	1,1602	21,58	57,27	1,66	17,65	0,29
50,00	6,187	1,0830	21,89	58,08	1,68	15,66	0,25
60,00	5,940	1,0056	21,92	56,84	1,65	8,83	0.15
80,00	5,211	0,8628	22,09	51,70	1,58		
100,00	4,344	0,7153	22,83	44,50	1,45		

Таблица 7

Уксусная кислота — диоксан

$C_4H_8O_2$ мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	6,421	1,0510	13,01	41,04	1,41	4,20	0 15
20,00	5,735	1,0501	14,71	37,64	1,35	6,63	0,26
40,00	4,925	1,0474	16,44	32,50	1,26	7,04	0,31
50,00	4,483	1,0450	17,30	29,14	1,21	6,87	0,28
60,00	4,032	1,0429	18,16	24,18	1,08	2,56	0,20
80,00	3,002	1,0379	19,90	13,32	0,80		
100,00	2,220	1,0339	21,67	3,18	0,39		

Таблица 8

Анилин — диоксан

$C_4H_8O_2$ мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	7,20	1,0215	30,57	56,48	1,65	1,00	0,09
20,00	6,22	1,0287	28,84	56,69	1,50	2,25	0,20
40,00	5,25	1,0330	27,12	37,40	1,34	2,56	0,24
50,00	4,79	1,0355	26,21	32,39	1,25	3,36	0,27
60,00	4,30	1,0360	25,33	27,85	1,16	2,50	0,22
80,00	3,25	1,0348	23,56	16,34	0,87		
100,00	2,22	1,0339	21,67	0,18	3,39		

Таблица 9

о-Толуидин — диоксан

$C_4H_8O_2$ мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	R	$P_г$	$\mu_{ср}$	$\Delta P_г$	$\Delta\mu_{ср}$
0,00	6,085	0,9984	34,66	52,18	1,59	1,08	0,09
20,00	5,435	1,0079	32,11	43,52	1,44	2,23	0,19
40,00	4,748	1,0161	29,63	34,81	1,30	2,58	0,22
50,00	4,360	1,0200	28,33	30,10	1,21	2,30	0,21
60,00	3,927	1,0230	27,00	25,08	1,09	1,28	0,16
80,00	3,095	1,0282	24,35	14,26	0,80		
100,00	2,220	1,0339	21,67	3,18	0,39		

Максимальные отклонения приходятся на область концентраций, близких к эквимолярному сооотношению компонентов. Это обстоятельство свидетельствует о химическом взаимодействии между компонентами с образованием термически диссоциированных в жидкой фазе молекулярных соединений сотава 1 : 1. Следовательно, вычисленные по формуле (17) значения поляризаций и средних дипольных моментов двойных систем, состоящих из двух полярных жидкостей, позволяет объективно констатировать наличие химизма между компонентами и судить о составе полученных молекулярных соединений. Сказанное может представлять определенный интерес в физико-химическом анализе жидких систем. Наличие химического взаимодействия между компонентами с образованием частично диссоциированных молекулярных соединений в наших системах подтверждается исследованиями некоторых других физико-химических свойств [11—14].

Повышенные значения поляризаций и средних дипольных моментов, по сравнению с аддитивными величинами, указывают на то, что в исследованных нами системах причиной комплексообразования является не обычное дипольное взаимодействие между молекулами полярных жидкостей, а появление новой связи, которая вносит свою долю в общий момент системы. Подбор наших систем показывает, что такой связью может быть межмолекулярная водородная связь, которая осуществляется между атомом водорода хлороформа, карбоксильной группы уксусной кислоты, аминогруппы анилина и о-толуидина с атомами кислорода и азота эфира, диоксана, хинолина и пиридина.

ВЫВОДЫ

1. Сделана попытка дать теоретическое истолкование формуле Я. К. Сыркина.

2. Изучена диэлектрическая проницаемость двойных жидких систем: хинолин—анилин, пиридин—анилин, уксусная кислота—диоксан, анилин

— диэтиловый эфир, хлороформ — диэтиловый эфир, анилин — диоксан, о-толуидин — диоксан.

3. Рассмотрена применимость формулы Я. К. Сыркина для двойных жидких систем с химическим взаимодействием между компонентами.

4. На основании отклонения поляризаций и средних дипольных моментов от аддитивности показано, что в приведенных системах образуются молекулярные соединения, состав которых отвечает эквимолярному соотношению компонентов.

Государственный университет
им. В. М. Молотова
Ростов-на-Дону

Поступила
24.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, Phys. Zs., **36**, 193, 1935.
2. L. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 1486, 1936.
3. J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., **7**, 911, 1939.
4. Я. К. Сыркин, ДАН, **35**, 45, 1942.
5. А. Н. Шидловская и Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, **22**, 913, 1948.
6. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, **12**, 274, 1942; **13**, 432, 1943 и **14**, 364, 1944.
7. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, М. — Л., Гостехтеоретиздат 1949.
8. О. А. Осипов, М. А. Панина и Л. Э. Лемперт, Журн. общ. химии, **25**, 662, 1955.
9. Б. Я. Тейтельбаум и О. А. Осипов, Колл. журн., **17**, 57, 1955.
10. D. P. Earp, S. Glasstone, Journ. Chem. Soc., 1709, 1935.
11. В. Тимофеев, О теплоте образования неводных растворов, Изд-во Киевского политехн. ин-та, ч. I, 1905.
12. H. Hirobe, Journ. Faculty of Sc. Imp. University, Tokyo, Sec. 1, **1**, 146, 1926.
13. К. Н. Коваленко, О. А. Осипов и Н. А. Трифонов, Журн. физ. химии, **29**, 685, 1955.
14. T. Thorpe, J. Rodger, Trans. Chem. Soc., London, **71**, 360, 1897.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Е. Н. Гурьянова и Л. С. Кузина

Дитиокарбаминовые кислоты и их различные производные: тиурамы, соли, эфиры, полисульфидные соединения, обладают целым рядом очень интересных свойств и находят широкое применение в различных областях науки и техники. Они применяются как ускорители вулканизации и вулканизаторы каучука, применяются как инсектофунгисиды, находят применение в качестве лекарственных веществ, применяются при консервировании продуктов и т. п.

Существует огромная литература по получению и применению соединений этого класса. Однако работ, посвященных исследованию структурных особенностей этих соединений, которые несомненно в какой-то степени обусловливают их свойства, почти нет. В частности, недостаточно исследовались полярные свойства производных дитиокарбаминовых кислот. Были измерены дипольные моменты всего лишь нескольких соединений [1]. Производные дитиокарбаминовых кислот имеют в своем составе ряд полярных групп: R_2—N—C, C=S, C—S— и других, обладающих сравнительно большими дипольными моментами, поэтому измерение дипольных моментов этих соединений может дать ценные сведения о строении молекул, о пространственном расположении отдельных групп в молекулах, о характере взаимодействия дитиокарбаминовых кислот с другими соединениями.

Мы провели исследование полярных свойств в сравнительно большой группе веществ, относящихся к этому классу соединений.

В данной работе излагаются результаты измерения дипольных моментов некоторых производных дитиокарбаминовых кислот

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы и очистка препаратов

Бензол для измерения дипольных моментов тщательно очищался по принятой в лаборатории методике [2], высушивался металлическим натрием, сохранялся в запаянных в токе азота ампулах. Температура замерзания бензола составляла 5,5°.

Тетраметилтиураммоносульфид* дополнительно очищался нами путем многократной кристаллизации из метилового спирта до постоянной т. пл. 108°.

Тетраметилтиурамтрисульфид** дополнительно очищался кристаллизацией из метилового спирта до постоянной т. пл. 67,5°.

Тетраметилтиурамтетрасульфид** очищался нами кристаллизацией из этилового спирта до постоянной т. пл. 114°. Анализ полученного продукта на содержание серы по методу Кариуса дал следующие результаты: экспериментальные 63,36%, вычисленные 63,2%.

Тетра-изо-бутилтиурамдисульфид синтезировался нами по реакции обмена между ди-изо-бутилдитиокарбаматом натрия и тетраметилтиурамдисульфидом:

$$2\,(C_4H_9)_2N-CS-SNa + (CH_3)_2N-CS-S-S-CS-N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_4H_9)_2N-CS-S-S-CS-N(C_4H_9)_2 + 2\,(CH_3)_2N-CS-SNa.$$

* Это соединение было синтезировано в Научно-исследовательском институте полупродуктов и красителей.

** Эти соединения были синтезированы в Научно-исследовательском институте шинной промышленности.

Работая с органическими дисульфидами и меркаптидами металлов, мы обнаружили, что эти соединения легко вступают в реакцию обмена группами RS между собою, причем обмен группами RS происходит в углеводородных средах (бензол, толуол, декалин и др.) и проходит быстро до равновесия при комнатной температуре. Для синтеза тиурамов с бутильными радикалами мы использовали этот факт обмена группами RS между дисульфидами и меркаптидами металлов. Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия, синтез которого описан ниже, сравнительно легко растворим в бензоле, а диметилдитиокарбамат натрия в бензоле не растворим, поэтому при смешении бензольных растворов ди-изо-бутилдитиокарбамата натрия и тетраметилтиурамдисульфида моментально выделяется диметилдитиокарбамат натрия. Таким образом реакция обмена группами проходит в этом случае до конца, образуется тиурам с бутильными радикалами, который находится в бензольном растворе, и диметилдитиокарбамат натрия в осадке. О полноте реакции можно было судить по количеству выделившегося диметилдитиокарбамата натрия. Последний отфильтровывался. Бензольный раствор выпаривался на холоду, оставался ди-изо-бутилтиурамдисульфид в виде вязкого янтарно-желтого масла. Последний для очистки переосаждался несколько раз при охлаждении горячих растворов в спирте, высушивался в вакуум-эксикаторе. Анализ продукта на содержание серы по методу Кариуса дал следующие результаты: экспериментальные 31,8%, вычисленные 31,4%. Таким же методом мы синтезировали тиурамдисульфид с н.бутильными радикалами. Синтез этих препаратов по методу обмена группами дает значительно более чистые продукты (при условии, что берутся очищенные исходные соединения), чем обычное окисление иодом соответствующей натровой соли.

Дифенилдиметилтиурамдисульфид (симметричный) синтезировался по методике, описанной в литературе [3], очищался трехкратной перекристаллизацией из смеси спирта с бензолом (1 : 1) до постоянной т. пл. 186°.

Тетрафенилтиурамдисульфид получался путем окисления дифенилдитиокарбамата натрия иодом в спиртовом растворе.

Дифенилдитиокарбамат натрия синтезировался по методике, несколько видоизмененной по сравнению с указанной в литературе [4]. К навеске амида натрия, залитой высушенным бензолом, прибавлялся раствор эквимолярных количеств дифениламина и сероуглерода в бензоле. По мере хода реакции осадок амида натрия исчезал, выделялся осадок дифенилдитиокарбамата натрия в виде белых игл. Последний отфильтровывался, для очистки переосаждался из спиртового раствора бензолом, высушивался и применялся для синтеза тиурама и дифенилдитиокарбаминовой кислоты.

Амид натрия для проведения этого синтеза получался путем растворения натрия в жидком аммиаке в присутствии окиси железа как катализатора. Окисление дифенилдитиокарбамата натрия проводилось на холоду путем прибавления по каплям спиртового раствора иода к спиртовому раствору соли до появления желтой окраски. Тетрафенилтиурамдисульфид высаживался из реакционной смеси водой, для очистки снова переосаждался из спирта водой, высушивался в вакуум-эксикаторе и имел т. пл. 218° (разложение.) Содержание серы в полученном продукте 26,4%, вычислено 26,2%.

Ди-изо-пропилксантодисульфид (дипроксид) получался из технического продукта путем многократной кристаллизации из этилового спирта до постоянной т. пл. 57°.

Этиловый эфир диметилдитиокарбаминовой кислоты синтезировался из диметилдитиокарбамата натрия и иодистого этила в спирте по реакции

$$(CH_3)_2N-CS-SNa + C_2H_5J \rightarrow (CH_3)_2N-CS-SC_2H_5 + NaJ.$$

Образовавшийся эфир выделялся из реакционной смеси водой, экстрагировался бензолом, раствор высушивался хлористым кальцием и продукт подвергался вакуумной разгонке; т. кип. 122° при 9 мм рт. ст.

Этиловый эфир ди-н.бутилдитиокарбаминовой кислоты синтезировался аналогично предыдущему из ди-н.бутилдитиокарбамата натрия и иодистого этила. Полученный продукт перегонялся в вакууме, т. кип. 154° при 9 мм рт. ст., и содержал 27,3% серы, вычислено 27,47%.

Этиловый эфир фенилдитиокарбаминовой кислоты синтезировался по реакции между фенилдитиокарбаматом аммония и иодистым этилом в спирте. Фенилдитиокарбамат аммония получался при смешении эквимолярных количеств анилина, сероуглерода и водного аммиака в спирте. Соль выделялась в виде блестящих желтых кристаллов, отфильтровывалась, высушивалась над известью и употреблялась затем для синтеза эфира. Эфир очищался перекристаллизацией из этилового спирта до постоянной т. пл. 58°.

Этиловый эфир дифенилдитиокарбаминовой кислоты синтезировался из дифенилдитиокарбамата натрия и иодистого этила в спирте. Продукт очищался перекристаллизацией из спирта до постоянной т. пл. 121°.

Дифенилдитиокарбаминовая кислота получалась при подкислении водного раствора дифенилдитиокарбамата натрия, синтез которого описан выше, 5%-ным раствором уксусной кислоты до кислой реакции на конго-рот, высушивалась в вакуум-эксикаторе над $CuSO_4$ и имела т. пл. 147,2°.

Таблица 1

Тетраметилтиураммоносульфид
$P_\infty = 638,1$

c	ε	d
0	2,2714	0,87259
0,045	2,2896	0,87294
0,094	2,3094	0,87335
0,141	2,3281	0,87365
0,195	2,3496	0,87416
0,246	2,3703	0,87447
0,300	2,3917	0,87482

Тетраметилтиурамдисульфид
$P_\infty = 169,8$
Измерен нами ранее [5]

Тетраметилтиурамтрисульфид
$P_\infty = 553,1$

c	ε	d
0	2,2714	0,87279
0,025	2,2801	0,87306
0,053	2,2893	0,87330
0,083	2,2998	0,87365
0,117	2,3116	0,87400
0,130	2,3156	0,87414

Тетраметилтиурамтетрасульфид
$P_\infty = 776,6$

c	ε	d
0	2,2714	0,87277
0,002	2,2722	0,87280
0,005	2,2739	0,87283
0,008	2,2753	0,87287
0,010	2,2764	0,87291
0,013	2,2779	0,87296
0,019	2,2803	0,87303

Тетра-изо-бутилтиурамдисульфид
$P_\infty = 242,8$

c	ε	d
0	2,2714	0,87259
0,037	2,2750	0,87280
0,074	2,2778	0,87315
0,121	2,2819	0,87351
0,165	2,2859	0,87388
0,220	2,2891	0,87433
0,275	2,2949	0,87480

Дифенилдиметилтиурамдисульфид
(симметричный)
$P_\infty = 241,8$

c	ε	d
0	2,2714	0,87278
0,014	2,2733	0,87294
0,038	2,2757	0,87320
0,065	2,2781	0,87360
0,105	2,2821	0,87421
0,161	2,2868	0,87494

Тетрафенилтиурамдисульфид
$P_\infty = 380$

1-е измерение

c	ε	d
0	2,2714	0,87277
0,004	2,2722	0,87281
0,006	2,2725	0,87284
0,008	2,2734	0,87287
0,010	2,2736	0,87290

2-е измерение

c	ε	d
0	2,2714	0,87278
0,002	2,2717	0,87280
0,004	2,2722	0,87283
0,005	2,2724	0,87285
0,009	2,2730	0,87291

3-е измерение

c	ε	d
0	2,2714	0,87276
0,003	2,2719	0,87280
0,005	2,2722	0,87285
0,007	2,2725	0,87287

Изо-пропилксантодисульфид
$P_\infty = 375,7$

c	ε	d
0	2,2714	0,87254
0,055	2,2821	0,87299
0,139	2,3004	0,87364
0,211	2,3159	0,87421
0,289	2,3318	0,87482
0,378	2,3502	0,87552
0,472	2,3702	0,87631

S-этил-диметилдитиокарбамат
$P_\infty = 258,9$

c	ε	d
0	2,2714	0,87277
0,151	2,2947	0,87330
0,314	2,3135	0,87394
0,460	2,3410	0,87441
0,612	2,3630	0,87498
0,759	2,3850	0,87552
0,927	3,2090	0,87611

S-этил-дибутилдитиокарбамат
$P_\infty = 290,8$

c	ε	d
0	2,2714	0,87277
0,071	2,2823	0,87294
0,170	2,2980	0,87318
0,283	2,3155	0,87353
0,396	2,3336	0,87382
0,501	2,3501	0,87412
0,645	2,3683	0,87437

Таблица 1 (*продолжение*)

S-этил-фенилдитиокарбамат
$P_\infty = 270,9$

c	ε	d
0	2,2714	0,87259
0,141	2,2880	0,87341
0,251	2,3032	0,87412
0,412	2,3226	0,87505
0,532	2,3371	0,87588
0,684	2,3570	0,87681
0,856	2,3770	0,87787

S-этил-дифенилдитиокарбамат
$P_\infty = 279,5$

c	ε	d
0	2,2714	0,87283
0,015	2,2736	0,87234
0,037	2,2759	—
0,052	2,2789	0,87321
0,088	2,2839	0,87351
0,110	2,2870	0,87364

S-2,4-динитрофенилдиметилдитиокарбамат
$P_\infty = 908.2$

c	ε	d
0	2,2714	0,87277
0,039	2,2940	0,87326
0,098	2,3275	0,87408
0,146	2,3558	0,87470
0,190	2,3865	0,87541
0,259	2,4216	0,87623
0,323	2,4576	0,87711

Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина
$P_\infty = 201,0$
1-е измерение

c	ε	d
0	2,2714	0,87239
0,026	2,2742	0,87263
0,081	2,2793	0,87298
0,145	2,2841	0,87340
0,202	2,2891	0,87388
0,255	2,2924	0,87423

2-е измерение

c	ε	d
0	2,2714	0,87275
0,014	2,2734	0,87289
0,046	2,2762	0,87311
0,070	2,2778	0,87324
0,099	2,2804	0,87345

Дифенилдитиокарбаминовая кислота
$P_\infty = 478,9$

c	ε	d
0	2,2714	0,87270
0,003	2,2724	0,87271
0,009	2,2738	0,87274
0,013	2,2747	0,87277
0,016	2,2757	0,87281
0,018	2,2763	0,87285
0,022	2,2774	0,87287
0,025	2,2787	0,87290
0,030	2,2799	0,87292

Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия
$P_\infty = (358,1)$

c	ε	d
0	2,2714	0,87277
0,009	2,2730	0,87278
0,023	2,2755	0,87283

Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия
Измерение в диоксане
$P_\infty = 557,1$

c	ε	d
0	2,1997	1,02728
0,061	2,2217	—
0,121	2,2431	1,02779
0,196	2,2685	1,02807
0,263	2,2911	—
0,326	2,3124	1,02855

н. Бутилмеркаптид свинца
$P_\infty = 512$

c	ε	d
0	2,2716	0,87273
0,002	2,2723	0,87279
0,003	2,2727	0,87281
0,004	2,2729	0,87285
0,007	2,2738	—

Диэтилдитиокарбамат цинка
$P_\infty = 170,4$

c	ε	d
0	2,2714	0,87270
0,034	2,2736	0,87314
0,063	2,2758	0,87359
0,094	2,2771	0,87405
0,133	2,2786	0,87457
0,163	2,2801	0,87511

Диэтилдитиокарбамат никеля
$P_\infty = 185,4$

c	ε	d
0	2,2714	0,87259
0,026	2,2734	0,87320
0,037	2,2737	0,87335
0,047	2,2744	0,87347
0,055	2,2753	0,87353

Диэтилдитиокарбамат свинца
$P_\infty = 276,5$
1-е измерение

c	ε	d
0	2,2714	0,87271
0,006	2,2722	0,87292
0,016	2,2736	0,87318
0,032	2,2759	0,87372
0,046	2,2776	0,87418
0,065	2,2803	0,87482

Таблица 1 (*продолжение*)

c	ε	d	c	ε	d
Диэтилдитиокарбамат свинца $P_\infty = 276{,}5$ 2-е измерение			Диэтилдитиокарбамат висмута $P_\infty = 490{,}6$		
0	2,2714	0,87271	0	2,2714	0,87225
0,025	2,2750	0,87348	0,020	2,2787	0,87312
0,037	2,2763	0,87385	0,046	2,2843	0,87400
0,055	2,2792	0,87443	0,054	2,2864	0,87461
0,080	2,2822	0,87526	0,070	2,2898	0,87529
			0,089	2,2940	0,87645

Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия синтезировался путем реакции между эквимолярными количествами ди-изо-бутиламина, сероуглерода и едкого натра в спирте. Соль очищалась перекристаллизацией из толуола до постоянной т. пл. 47° и содержала серы 23,3%, вычислено 23,12%.

Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина синтезировался из пиперидина и сероуглерода и очищался кристаллизацией из воды до постоянной т. пл. 166,5°. Содержание серы экспериментальное — 25,7%, вычисленное 26%.

н.Бутилмеркаптид свинца получен нами путем осаждения щелочного раствора очищенного бутилмеркаптана ацетатом свинца. Во избежание высаживания гидрата окиси свинца применялся буферный раствор ацетата свинца: 20 г нитрата аммония, 2 г ацетата свинца, 100 мл воды, 20 мл 25% аммиака. Осадок высушивался до постоянного веса.

Диэтилдитиокарбамат* цинка перекристаллизовывался из ксилола до постоянной т. пл. 176,7°. Диэтилдитиокарбамат никеля перекристаллизовывался из бензола. Содержание серы составляло: первый анализ 36,14%, второй анализ 36,20%, вычислено 36,17%. Диэтилдитиокарбамат свинца перекристаллизовывался из бензола, содержание серы 25,1%, вычислено 25,4%. Диэтилдитиокарбамат висмута очищался перекристаллизацией из бензола до постоянной т. пл. 192,5°.

Измерения поляризации исследуемых веществ

Дипольные моменты исследуемых соединений измерялись в бензольных растворах при 25°, методом биений на установке[2], применявшейся в прежних наших работах. Благодаря особой конструкции жидкостного конденсатора, снабженного электромагнитной мешалкой, действующей по принципу циркуляционного насоса, имелась возможность готовить растворы различных концентраций непосредственно в приборе путем добавления последующих навесок исследуемого вещества к одному и тому же количеству растворителя. Это позволяло проводить измерения диэлектрических постоянных растворов малых концентраций (0,01 мол. %), что особенно важно для труднорастворимых веществ. Плотность растворов определялась в этом же приборе поплавковым методом при помощи торзионных весов с точностью $\pm 0{,}00002$.

Результаты измерений приведены в табл. 1, обозначения приняты следующие: c — концентрация растворенного вещества, выраженная в молярных процентах, ε—диэлектрическая постоянная раствора, d—плотность раствора, P_∞ — молекулярная поляризация вещества при бесконечном разведении. Экстраполяция к бесконечному разведению производилась по методу Хедестранда. Данные измерений приведены в табл. 2, где приняты следующие обозначения: P_∞— молекулярная поляризация вещества при бесконечном разбавлении, P_E— электронная поляризация вещества, принятая равной молярной рефракции для D-линии натрия. Для большинства соединений она вычислялась по аддитивной схеме с учетом экспериментально найденных [1] величин рефракции некоторых соединений диэтилдитиокарбаминовой кислоты, μ — дипольный момент, вычисленный по уравнению:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_\infty - P_E)\,T}\ .$$

* Диэтилдитиокарбаматы цинка, никеля, свинца и висмута были предоставлены нам Б. А. Шерлин (Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова) и дополнительно очищались нами кристаллизацией из органических растворителей.

Таблица 2

Название вещества	Структурная формула	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
Тетраметилтиураммоносульфид	$(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$	638,1	60,8	5,29
Тетраметилтиурамдисульфид*	$(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$	169,8	68,8	2,23
Тетраметилтиурамтрисульфид	$(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$	553,1	76,8	4,80
Тетраметилтиурамтетрасульфид	$(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$	776,6	84,8	5,78
Тетра-изо-бутилтиурамдисульфид	$(C_4H_9)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_4H_9)_2$	242,8	123,4	2,40
Дифенилдиметилтиурамдисульфид (симметричный)	$(C_6H_5)(CH_3)N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_6H_5)(CH_3)$	241,8	107,5	2,55
Тетрафенилтиурамдисульфид	$(C_6H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N(C_6H_5)_2$	379,9	147,8	3,4
Ди-изо-пропилксантодисульфид	$C_3H_7-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-O-C_3H_7$	375,7	73,7	3,83
S-этил-диметилдитиокарбамат	$(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SC_2H_5$	258,9	44,7	3,22
S-этил-диметилдитиокарбамат	$(C_4H_9)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SC_2H_5$	290,8	71,9	3,25
S-этил-фенилдитиокарбамат	$(C_6H_5)(H)N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SC_2H_5$	270,9	59,5	3,20
S-этил-дифенилдитиокарбамат	$(C_6H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SC_2H_5$	279,5	78,3	3,12
S-2,4-динитрофенилдиметилдитиокарбамат	$(CH_3)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-C_6H_3(NO_2)-NO_2$	908,2	86,8	6,31
Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина	$C_5H_5N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SH\cdot H-NC_5H_5$	201,0	73,8	2,48
Дифенилдитиокарбаминовая кислота	$(C_6H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SH$	478,9	69,2	4,45

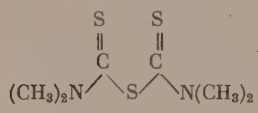
* Дипольный момент тетраметилтиурамдисульфида измерен нами ранее [5].

Таблица 2 (*продолжение*)

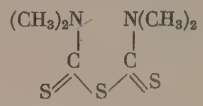
Название вещества	Структурная формула	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия	$(C_4H_9)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa$	(358,1)	62,7	(3,8)
Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия в диоксане	$(C_4H_9)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa$	(557,1)	62,7	(4,9)
н.Бутилмеркаптид свинца	$(C_4H_9S)_2Pb$	(512)	72,9	(4,57)
Диэтилдитиокарбамат цинка	$[(C_2H_5)_2N-CS-S]_2Zn$	170,4	96,5	1,89
Диэтилдитиокарбамат никеля	$[(C_2H_5)_2N-CS-S]_2Ni$	185,4	108	1,94
Диэтилдитиокарбамат свинца	$[C_2H_5)_2N-CS-S]_2Pb$	276,5	105,3	2,88
Диэтилдитиокарбамат висмута	$[(C_2H_5)_2N-CS-S]_3Bi$	490,6	151	4,05

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

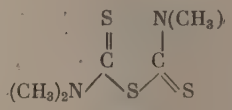
Тетраметилтиураммоносульфид, тетраметилтиурамтрисульфид и тетраметилтиурамтетрасульфид имеют дипольные моменты: 5,29, 4,80 и 5,89 D соответственно. Этот факт указывает на то, что наиболее полярные C=S группы в этих соединениях расположены так, что их моменты взаимно не компенсируются. Для молекулы тетраметилтиураммоносульфида возможны следующие предельные конфигурации:



(I)



(II)



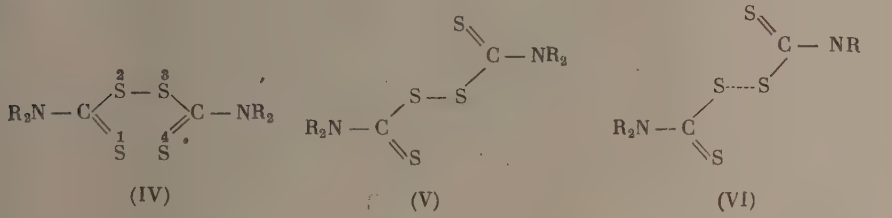
(III)

Если принять дипольный момент $\overrightarrow{C=S}$ равным 3,3 D, как в тиобензофеноне, дипольный момент группы $\overrightarrow{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>S-}$ равным 1,5 D, как в большинстве органических сульфидов, дипольный момент группы $>\overleftarrow{C-N}(CH_3)_2-$ равным 1,5—1,6 D, как в диметиланилине, учесть валентные углы и расстояния, то можно оценить, какая из приведенных конфигураций наиболее вероятна для молекулы тетраметилтиураммоносульфида. Дипольный момент, вычисленный по векторной сумме моментов отдельных групп для (III) конфигурации, дает величину порядка 0—1 D. Следовательно, из сопоставления экспериментальной величины дипольного момента (5,29 D) с векторной суммой для (III) конфигурации можно сделать вывод, что такое строение молекулы тетраметилтиураммоносульфида маловероятно.

Векторные суммы моментов (I) и (II) конфигураций довольно близки, без учета свободного вращения вектора $>\overleftarrow{C-N}(CN_3)_2$ равны $\sim$ 6 D. Однако

во (II) конфигурации расстояние между двумя атомами азота составляет 2,1—2,3Å, размещение метильных групп в этом пространстве сопряжено с большими стерическими препятствиями. Поэтому, наиболее вероятной конфигурацией молекулы тетраметилтиурамтетрасульфида представляется (I). Дипольный момент, вычисленный по векторной сумме для такой конфигурации, близок к экспериментально найденной величине, и размещение отдельных групп не сопряжено со стерическими препятствиями. Что касается дипольных моментов тетраметилтиурамтетрасульфида и тетраметилтиурамтетрасульфида, то в этих молекулах возможны различные повороты около связей S—S, поэтому вычисление дипольных моментов по векторной сумме не дает однозначного результата. Дипольные моменты различных тиурамдисульфидов (см. табл. 2), независимо от характера радикалов, близки между собою и приблизительно в два раза ниже дипольных моментов тиурам-моно, три- и тетрасульфидов. Этот факт свидетельствует в пользу того, что полярные группы в тиурамдисульфидах расположены под такими углами, что дипольные моменты их частично компенсируются и суммарный дипольный момент получается значительно ниже, чем это имеет место в соединениях, рассмотренных выше.

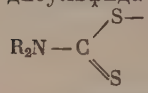
В молекуле тиурамдисульфида возможны различные комбинации в расположении отдельных групп. Так, например, можно представить себе три предельные конфигурации в расположении $R_2N-C(=S)-S-$ групп по отношению к связи S—S:



(IV) (V) (VI)

(IV)-цис, (V)-транс и (VI)-, когда S—S связь расположена перпендикулярно к плоскости группы $N-C(=S)-S-$. Кроме того, в каждой из этих конфигураций возможны повороты относительно связи S—C, т. е. перемена местами групп C = S и C—NR_2. Выяснить, какую структуру имеет молекула тиурамдисульфида на основании сопоставления экспериментальных величин дипольных моментов с вычисленными по векторной сумме, таким образом довольно затруднительно. Однако, приняв определенные значения валентных углов, расстояний и дипольных моментов отдельных групп, можно сделать приблизительную оценку вероятности той или иной конфигурации молекулы тиурамдисульфида. Так, если принять расстояние S—S = 2,04Å; C—S = 1,8Å; C=S=1,6Å; C—N=1,45Å; валентные углы C—S—S = =105°; S—C=S = 120°; S—C—N = 120° и величины дипольных моментов указанные выше, то оказывается, что структура (V) невозможна из-за стерических препятствий в расположении атомов серы. Принятые углы и расстояния не дают возможности разместить в плоском кольце атомы серы. Если валентный угол серы увеличить до 120°, что маловероятно для соединений двухвалентной серы, то расстояние между 1 и 4 атомами серы достигает 2Å, т. е. будет близко расстоянию S—S связи. Так что (IV) конфигурация невозможна также из-за стерических препятствий. (V) конфигурация должна иметь дипольный момент, близкий 0,1 D, что

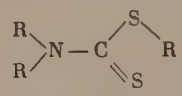
противоречит экспериментальным данным. Вероятно, молекула тиурамдисульфида имеет промежуточную конфигурацию с некоторым поворотом



групп относительно связи S—S.

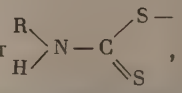
Тетрафенилтиурамдисульфид (см. табл. 2) очень плохо растворяется в бензоле, поэтому измерение дипольного момента этого соединения, несмотря на трехкратное повторение, менее точно, чем измерения предыдущих соединений. Дипольный момент этого тиурама значительно выше предыдущих. Происходит ли это увеличение дипольного момента за счет влияния радикалов на полярность молекулы или за счет различия в расположении полярных групп в тетрафенилтиурамдисульфиде по сравнению с другими тиурамами, решить трудно.

Дипольные моменты наиболее простых и наиболее стабильных производных дитиокарбаминовых кислот—этиловых эфиров измерялись ранее [1]. Были измерены дипольные моменты трех соединений S-этилдиэтилдитиокарбамата $(C_2H_5)_2N—CS—S—C_2H_5$: 3,18 D; S-этилметилдитиокарбамата $CH_3NH—CS—S—C_2H_5$: 3,09 D; S-этил-изо-бутилдитиокарбамата $C_4H_9—NH—CS—S—C_2H_5$: 3,12 D. Мы измерили дипольные моменты этиловых эфиров других дитиокарбаминовых кислот (см. табл. 2) с метильными, бутильными и фенильными радикалами и получили близкие по величине дипольные моменты: 3,22 D — для соединения $(CH_3)_2N—CS—S—C_2H_5$; 3,25 D — для соединения $(C_4H_9)_2N—CS—S—C_2H_5$; 3,20 D— для соединения $C_6H_5—NH—CS—S—C_2H_5$ и 3,12 D — для соединения $(C_6H_5)_2—N—CS—S—C_2H_5$. Замена одних углеводородных радикалов другими, включая и ароматические, практически не влияет на величину дипольного момента эфира. Сопоставление экспериментально найденных величин дипольных моментов с вычисленными по векторной сумме для различных конфигураций молекулы эфира позволяет сделать вывод, что наиболее вероятной структурой является:



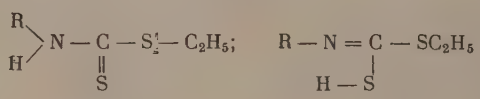
(VII)

В монозамещенных производных дитиокарбаминовых кислот



,

т. е. в соединениях, полученных на базе первичных аминов, возможны таутомерные превращения. В частности, для монозамещенных эфиров можно представить себе два типа соединений:

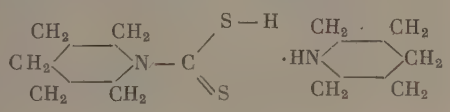


(VIII) (IX)

Тот факт, что дипольные моменты монозамещенных и дизамещенных эфиров близки между собою, указывает на идентичность их строения, т. е. свидетельствует в пользу структуры (VIII). Замена атома водорода в аминогруппе $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>N—$ на углеводородный радикал мало сказывается на суммарном дипольном моменте всей группы, что видно, например, из сопоставления дипольных моментов метиланилина (1,64 D) и диметиланилина

(1,58 D). Однозначное решение вопроса о том, имеют ли монозамещенные эфиры структуру (VIII) и (IX), т. е. присоединен ли атом водорода к азоту или к сере, можно получить путем исследования колебательных спектров этих соединений, так как частоты колебаний связей N—H и S—H весьма характеристичны и лежат в различных областях спектра. Мы исследовали инфракрасные спектры* S-этилфенилдитиокарбамата $—C_6H_5—NH—CS—SC_2H_5$ в твердом состоянии и нашли интенсивные полосы 3211 и 3375 $см^{-1}$, характерные для колебаний N—H связи. Некоторое снижение частоты колебания N—H обусловлено, вероятно, межмолекулярным взаимодействием. Полос в области колебаний S—H связи (2560 $см^{-1}$) не было обнаружено. Следовательно, и дипольные моменты, и колебательные спектры подтверждают структуру (VIII) для монозамещенных эфиров дитиокарбаминовых кислот.

Дитиокарбаминовые кислоты дают довольно устойчивые соединения с аминами. Представляло интерес выяснить, каков характер связей в этих соединениях: являются ли эти соединения аммониевыми солями, т. е. происходит ли при их образовании переход атома водорода от дитиокислоты к атому азота с переводом его в аммониевое состояние, или они представляют собою молекулярные соединения, образующиеся, например, за счет водородных связей. Для решения этого вопроса мы исследовали полярные свойства и колебательные спектры соединения циклопентаметилен дитиокарбаминовой кислоты с пиперидином



(X)

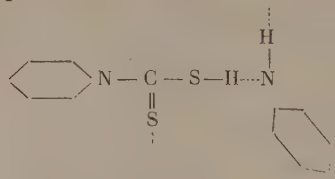
Если при соединении дитиокислот с аминами образуются соли, то можно было ожидать, что дипольные моменты этих соединений будут велики. Кроме того, перестройка в строении молекулы дитиокислоты и амина должна отразиться на колебательных спектрах этих молекул. В частности, переходит ли атом водорода дитиокислоты к амину с образованием аммониевого соединения, можно однозначно решить на основании анализа колебательного спектра в области полос поглощения S—H (2560 $см^{-1}$) и N—H (3500—3000 $см^{-1}$) связей. Дипольный момент циклопентаметилендитиокарбамата пиперидина, измеренный в бензоле, оказался равным 2,48 D. Такое низкое значение дипольного момента свидетельствует против образования аммониевой соли.

Инфракрасные спектры циклопентаметилендитиокарбамата пиперидина мы снимали в различных условиях: в твердом состоянии, в растворе в неполярном растворителе (CCl_4) и в воде. Оказалось, что строение молекулы этого соединения коренным образом меняется в зависимости от условий, в которых оно находится. В твердом состоянии колебательный спектр этого соединения имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом 2536 $см^{-1}$, характерную для колебания S—H связи, и полосу поглощения 3205 $см^{-1}$, характерную для N—H связи.

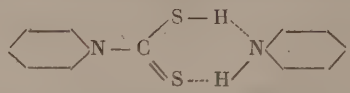
Значительное снижение частот колебаний S—H и N—H связей указывает на то, что эти группы участвуют в образовании водородных связей. Следовательно, в твердом состоянии это соединение представляет собою молекулярное соединение, причем, судя по характеру полос поглощения в инфракрасном спектре, возможны две конфигурации: транс-конфигура-

* Инфракрасные спектры снимались на спектрофотометре ИКС-1 с призмой из фтористого лития.

ция с межмолекулярным взаимодействием:

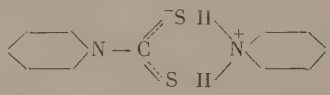


и цис-конфигурация с образованием внутримолекулярных связей



При растворении этого соединения в неполярном растворителе — четыреххлористом углероде (судя по дипольному моменту то же самое имеет место и в бензоле) — сохраняется в основном структура, характерная для кристаллического состояния, т. е. сохраняется группа S—H и группа N—H, но частоты колебаний этих связей еще более снижаются, например, для S—H связи до 2500 см$^{-1}$, полоса N—H связи кроме снижения становится более размытой. Вероятно, в растворе (CCl_4, бензол) это соединение, в основном, имеет цис-конфигурацию с образованием двух внутримолекулярных водородных связей.

При растворении исследуемого соединения в воде происходит перегруппировка связей в этом соединении. Полоса колебания S—H группы в инфракрасном спектре полностью исчезает, т. е. водород от дитиокислоты переходит к азоту с образованием аммониевой соли



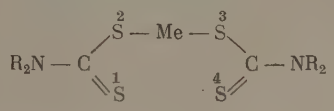
Такое различие в строении молекулы в зависимости от условий должно безусловно отражаться и на химическом поведении этого вещества. В твердом состоянии и в углеводородных растворах исследуемое соединение представляет собою молекулярное соединение с наличием S—H группы кислоты и N—H группы амина, в водном растворе (вероятно, и в спирте) оно является солью амина. Учитывая, что циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина является ускорителем вулканизации, можно ожидать, что ускоряющее действие этого (и подобных ему) соединения будет различным в зависимости от того, в какой среде (полярной или неполярной) проходит вулканизация.

С целью исследования полярности связей сера — металл, мы сделали попытку определить дипольные моменты ряда соединений, содержащих эти связи. К сожалению, из большого количества имевшихся в нашем распоряжении веществ лишь немногие оказались растворимыми в бензоле и диоксане, дипольные моменты которых мы смогли определить. Дипольный момент ди-изо-бутилдитиокарбамата натрия в бензоле (3,8 D) сравнительно мало отличается от дипольного момента соответствующего эфира (3,25 D). Если конфигурация соответствующих молекул эфира и соли приблизительно одинакова и близка (VII), то из сопоставления дипольных моментов этих соединений можно оценить момент связи S—Na. Он оказывается равным приблизительно 0,7—1 D. Отметим, что эта величина является сугубо ориентировочной и свидетельствует лишь о том, что полярность связи S—Na невелика. В диоксане дипольный момент ди-изо-бутилкарбамата натрия на 1,1 D больше, чем в бензоле, вероятно, вследствие «диоксанового эффекта», т. е. вследствие взаимодействия (по типу водородной связи) между натрием и кислородом диоксана. Следует

заметить, что измерения дипольных моментов ди-изо-бутилдитиокарбамата натрия в бензоле и диоксане, а также дифенилдитиокарбаминовой кислоты в бензоле проводились в растворах с малыми концентрациями (~0,01 мол. %), поэтому, как показало криоскопическое исследование найденные дипольные моменты относятся к мономерным молекулам.

Дипольный момент бутилмеркаптида свинца позволяет сделать оценку полярности связи S—Pb. Атом свинца образует две связи с атомами серы за счет участия двух *p*-электронов. Следовательно, угол между связями Pb—S можно оценить в 100—105°, аналогично валентному углу атома серы. Если принять для молекулы бутилмеркаптида свинца цепочечную конфигурацию R/S\Pb/S\R, что представляется наиболее вероятным, учесть моменты связей C—S и экспериментально найденный дипольный момент бутилмеркаптида свинца (4,57 D), то момент связи Pb—S оказывается равным 2—2,5 D. Так же как и в случае момента связи S—Na, эта величина является только приближенной главным образом из-за недостаточного знания конфигурации исследуемых молекул.

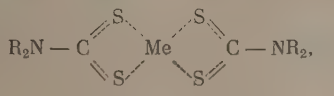
Дипольные моменты диэтилдитиокарбамата цинка (1,89 D) и диэтилдитиокарбамата никеля (1,94 D) близки между собою, что свидетельствует об идентичности строения этих молекул. Соединения двухвалентных атомов цинка и никеля имеют линейную конфигурацию, т. е. угол между связями составляет 180° (*sp*-гибридизация), поэтому естественно написать для молекул этих соединений следующую структуру



(XI)

Дипольный момент, вычисленный по векторной сумме моментов отдельных связей для такой структуры близок к экспериментальной величине. Расстояние между атомом металла и первым атомом серы, а также между атомом металла и четвертым атомом серы равно 3Å. Если учесть, что расстояние Me—S, вычисленное по сумме ковалентных радиусов, для большинства металлов составляет 2,4—2,6Å, то между этими атомами, находящимися на расстоянии 3—3,2Å, может иметь место взаимодействие.

Дипольные моменты некоторых солей дитиокарбаминовых кислот были измерены ранее [1] так, для ди-изо-бутилдитиокарбамата никеля он был определен в 1,78 D, для ди-н.пропилдитиокарбамата цинка — в 1,48 D. Такие сравнительно низкие значения дипольных моментов послужили основанием для предположения о симметричном строении этих соединений



(XII)

когда двухвалентный металл оказывается эквивалентно связанным со всеми четырьмя атомами серы.

Поскольку дипольные моменты, вычисленные по векторной сумме для обеих (XI) и (XII) приведенных схем мало отличаются от экспериментальных величин, очевидно, что критерий полярности не дает возможности решить вопрос о строении этих соединений, о характере связей металл—сера в этих соединениях. Для решения этого вопроса ценный материал может дать определение расстояний между металлом и атомами серы в этих производных.

Дипольный момент диэтилдитиокарбамата свинца на 1D больше дипольных моментов соответствующих солей цинка и никеля, что свидетельствует о существенно иной структуре этого соединения. По предварительным данным рентгеноструктурного анализа, полученным З. В. Звонковой и Н. В. Ранневым, это соединение имеет неплоскую конфигурацию: атом свинца находится над плоскостью расположения четырех атомов серы, образуя с ними четырехугольную пирамиду. Это и определяет его сравнительно большой дипольный момент. Большая величина дипольного момента диэтилдитиокарбамата висмута (4,05 D) объясняется пирамидальной направленностью трех связей Bi — S (p^3-электроны). Такой же порядок величины дипольных моментов (4,5—5 D) получен Молатеста для ряда диэтилдитиокарбаматов мышьяка.

Выражаем благодарность Д. Н. Шигорину за помощь в съемке и интерпретации инфракрасных спектров.

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты следующих производных дитиокарбаминовых кислот: тетраметилтиураммоносульфида (5,29 D), тетраметилтиурамтрисульфида (4,80 D), тетраметилтиурамтетрасульфида (5,78 D), тетра-изо-бутилтиурамдисульфида (2,40 D), дифенилдиметилтиурамдисульфида (2,55 D), тетрафенилтиурамдисульфида (3,4 D), изопропилксантодисульфида (3,83 D), S-этилдиметилдитиокарбамата (3,25 D), S-этилдибутилдитиокарбамата (3,25 D), S-этил-фенилдитиокарбамата (3,20 D), S-этилдифенилдитиокарбамата (3,12 D), S-2,4-динитрофенилдиметилдитиокарбамата (6,31 D), циклопентаметилендитиокарбамата пиперидина (2,48 D), дифенилдитиокарбаминовый кислоты (4,45 D), ди-изо-бутилдитиокарбамата натрия (3,86 D) в бензоле и (4,9 D) в диоксане, н.бутилмеркаптида свинца (4,57 D), диэтилдитиокарбамата цинка (1,89 D), диэтилдитиокарбамата никеля (1,94 D), диэтилдитиокарбамата свинца (2,88 D), диэтилдитиокарбамата висмута (4,05 D).

2. На основании сопоставления экспериментально найденных моментов с вычисленными по векторной сумме сделаны выводы о структуре некоторых соединений. Сделана приблизительная оценка полярности связей сера — металл в исследуемых соединениях. При помощи методов инфракрасной спектроскопии и дипольных моментов показано, что структура соединений дитиокарбаминовых кислот с аминами изменяется в зависимости от условий. Циклометилендитиокарбамат пиперидина в твердом состоянии и в растворе в неполярных растворителях представляет собою молекулярное соединение дитиокислоты с амином, в нем сохраняется S — H связь кислоты и N — H связи амина. При растворении в воде происходит перегруппировка связей, исчезает группа S — H, образуется соль амина.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
29.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Malatesta, Gazz. Chim. Italiana, 69, 633, 1939; 70, 541, 1940.
2. В. Г. Васильев, Методика и результаты измерений дипольных моментов. Диссертация НИФХИ, М. 1943.
3. J. Braun, Ber., 35, 820, 1902. H. S. Fry, B. S. Farquhar, Rec. trav. chim., 57, 1223, 1938.
4. P. C. Jones, C. A., 30 P. 5592[5], 1936, U. S. 2046885.
5. Е. Н. Гурьянова, Л. С. Кузина, Журн. физ. химии, 28, 2116, 1954

ЗАВИСИМОСТЬ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА

Р. М. Васенин

Влияние материала электрода и состояния его поверхности на величину перенапряжения выявилось уже в первых работах [1, 2] по электролитическому выделению водорода. Примерно к этому же времени относятся и первые попытки объяснить наблюдаемую зависимость перенапряжения от природы металла катода. Усилия исследователей были направлены, с одной стороны, на установление эмпирических соотношений между перенапряжением и физико-химическими свойствами металлов, и, с другой стороны, на теоретическое выяснение причин неодинаковой величины перенапряжения на различных электродах.

Ньюбери [3], а позднее Бокрис [4] указали на связь перенапряжения с положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Бонгоффер [5] обнаружил параллелизм между перенапряжением водорода и каталитической активностью металлов по отношению к процессу молизации водорода в газовой фазе. Отмечалась также связь перенапряжения с температурой плавления металлов (см. [4]). Сравнительно недавно Н. Е. Хомутов [6] и Лейдгейзер [7] показали, что перенапряжение водорода зависит от межатомного расстояния в кристаллической решетке металла, причем минимальное перенапряжение соответствует металлам с межатомным расстоянием порядка 2,7Å. По Н. Е. Хомутову [6] этому же межатомному расстоянию соответствует максимальное перенапряжение при электролитическом выделении кислорода. Из сопоставления величин перенапряжения водорода с атомным радиусом элемента [8] вытекает, что минимальное перенапряжение наблюдается на металлах, у которых атомный радиус близок к радиусу молекулы воды (1,38Å).

А. К. Лоренц [9] установил зависимость постоянной a в уравнении Тафеля от коэффициента сжимаемости металла, из которой вывел заключение о доминирующем влиянии химического потенциала электрона в металле на величину перенапряжения водорода. Эта постоянная, по данным Н. И. Кобозева [10], является также линейной функцией теплот испарения и плавления металлов. Чрезвычайно важное соотношение между перенапряжением водорода и работой выхода электрона из металла было найдено Бокрисом [4], Н. И. Кобозевым [10] и Иошизава [11] (см. также [12]). Согласно Н. И. Кобозеву [10], между величиной коэффициента a в уравнении Тафеля и работой выхода φ_e существует простая зависимость:

$$a = \left\{ \begin{matrix} 4{,}3 \\ 4{,}7 \end{matrix} - 0{,}77\varphi_e \right\} V,$$

из которой следует, что чем меньше работа выхода, тем больше перенапряжение водорода. Фишер и Г. И. Волков [13] считают, что величина перенапряжения определяется величиной поверхностной энергии металла.

Одной из первых теоретических попыток объяснить зависимость перенапряжения водорода от природы материала электрода была попытка Нернста (не оправдавшаяся на опыте), согласно которой перенапряжение зависит от растворимости водорода в металлах. Рекомбинационная теория Тафеля [2] связывала перенапряжение водорода с каталитической активностью металлов. Вследствие недостатков рекомбинационной теории,

несмотря на казалось бы убедительный довод в пользу последней в виде опытов Бонгоффера [5], она была отвергнута. Теория Р. Гэрни [14], связывавшая перенапряжение с энергетическими характеристиками ионов в растворе и электронов в металле, оказалась в противоречии с опытными данными [4, 10].

Впервые теоретически обоснованную зависимость перенапряжения от свойств материала электрода дала адсорбционная теория водородного перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [15]. Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым [10, 15] показано, что различие величин перенапряжения на разных металлах связано с различной величиной энергии связи металл — адсорбированный водород (энергии адсорбции). Большей энергии связи соответствует меньшая величина перенапряжения.

В настоящее время наряду с адсорбционной теорией водородного перенапряжения получила распространение теория замедленного разряда. Основы этой теории были заложены в работе Эрдей-Груза и Фольмера [16]. Дальнейшее развитие теория замедленного разряда получила в работах А. Н. Фрумкина [17]. В своем первоначальном виде [16] теория замедленного разряда вообще не рассматривала вопроса о зависимости перенапряжения от металла электрода. Впоследствии [18—21] для объяснения зависимости перенапряжения от металла электрода в теории замедленного разряда была использована идея Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [15] о связи перенапряжения с энергией адсорбции атомарного водорода*.

Масштаб влияния материала электрода на величину перенапряжения много больше (порядка 1,5V и более) масштаба влияния концентрации электролита, поэтому объяснение этого явления имеет большое теоретическое и практическое значение.

При погружении металлического электрода в раствор собственных ионов в зависимости от величины химического потенциала иона в растворе и в металле происходит переход ионов из металла в раствор или из раствора на металл. В результате обмена ионами соприкасающиеся поверхности фаз приобретают электрические заряды, и образуется так называемый двойной электрический или двойной ионный слой с определенным скачком потенциала**. Экспериментально определимой величиной, характеризующей величину потенциала двойного ионного слоя, в настоящее время [21] принято считать разность потенциалов между точкой, расположенной непосредственно у поверхности электрода, и точкой в глубине раствора, где потенциал условно считается равным нулю. Эту разность потенциалов легко определить по разности равновесного потенциала данного электрода и потенциала нулевого заряда, измеренных относительно одного и того же электрода сравнения [21, 23]. В дальнейших рассуждениях мы будем пользоваться именно этой экспериментально определимой разностью потенциалов.

Аналогичное образование двойных ионных слоев происходит и на газовых электродах, например, водородном. Если в раствор, содержащий ионы водорода, погружается металлический электрод, насыщенный водородом, то в результате реакции

$$H^+ (\text{в растворе}) + e^- (\text{в металле}) \rightleftarrows {}^1/_2 H_2 (\text{на металле}) \qquad (1)$$

металл приобретает электрический заряд и электростатически притягивает из раствора ионы с зарядом, противоположным знаку заряда поверхности электрода. Таким образом между металлом, служащим в данном случае только передатчиком электронов, и раствором устанавливается определенная разность потенциалов.

---

* Нужно отметить, что в появившейся недавно статье [22], посвященной анализируемому вопросу, американские авторы, используя ту же идею Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, ни словом не обмолвились об ее авторах.

** Часто для краткости говорят просто двойной слой.

В работах последних лет [24—34] получено убедительное доказательство решающей роли потенциала двойного ионного слоя в электродных процессах и, в частности, при электролитическом выделении водорода [30—34]. Величина этого скачка потенциала на границе металла с раствором, обусловленная реакцией (1), в отличие от равновесного потенциала водородного электрода [35], измеренного относительно какого-либо электрода сравнения, зависит не только от активности ионов водорода в растворе и парциального давления водорода над металлом, но и от природы металла*.

Предположим, что в результате перераспределения зарядов между водородом, находящимся на металле, и ионами в растворе электрод приобретает положительный заряд. При этом возникает двойной ионный слой с положительным скачком потенциала. Положительный заряд поверхности металла электростатически отталкивает ионы водорода, и ионную обкладку двойного слоя составляют анионы. При катодной поляризации равновесие в двойном слое нарушается, и начинается разряд ионов водорода. Скорость химических реакций зависит от концентрации реагирующих частиц. Эффективная концентрация ионов водорода при положительном заряде поверхности электрода должна быть очень небольшой. Кроме того, чтобы произошел акт разряда, иону водорода необходимо преодолеть не только энергетический барьер реакции нейтрализации его электроном, но и электростатическое отталкивание от поверхности электрода. Поэтому разряжаться на электроде могут только те ионы водорода, энергия которых превышает энергию активации разряда и энергию электростатического отталкивания. Число ионов, обладающих такой энергией, при больших положительных потенциалах двойного слоя очень мало. Следовательно, скорость разряда и пропорциональная ей плотность тока также должны быть малыми. По мере сдвига потенциала в отрицательную сторону потенциал двойного ионного слоя уменьшается, и число ионов, приобретающих в результате теплового движения достаточную энергию, постепенно увеличивается.

При катодной поляризации, равной по величине положительному потенциалу двойного ионного слоя, образовавшемуся на электроде, в условиях равновесия, на поверхности электрода исчезает заряд, а следовательно, и двойной ионный слой. В этих условиях электрод имеет потенциал, равный потенциалу нулевого заряда данного металла, и реагирующим ионам необходимо преодолеть лишь энергетический барьер неэлектростатического характера. При дальнейшей катодной поляризации электрод приобретает отрицательный заряд. Обкладку двойного слоя в растворе будут составлять положительно заряженные ионы водорода. Увеличение поверхностной концентрации ионов водорода и отрицательный потенциал двойного слоя благоприятствуют разряду ионов водорода, и скорость реакции быстро возрастает. Примером таких электродов могут служить свинцовый, кадмиевый и таллиевый электроды, перенапряжение водорода на которых исследовал Я. М. Колотыркин [31—34].

---

* Зависимость этой разности потенциалов от металла водородного электрода можно показать следующим образом. Термодинамический потенциал реакции (1) определяется уравнением

$$\Delta Z = {}^1/_2\mu_{H_2} - \mu_{H^+} - \mu_{e^-}. \qquad (2)$$

В стандартных условиях постоянное значение сохраняют только две первые величины: химический потенциал газообразного водорода μ_{H_2} и химический потенциал ионов водорода μ_{H^+} в растворе. Химический же потенциал электрода μ_{e^-} изменяется в зависимости от природы металла, служащего передатчиком электронов в водородном электроде. По уравнению (2) определяется так называемый гальвани-потенциал [36]. В принципе для исследования разбираемого вопроса более правильно использовать понятие гальвани-потенциала. Но, поскольку величины этих потенциалов в настоящее время не известны, так как мы не знаем величин химических потенциалов электронов в металлах [36], то в дальнейшем мы будем пользоваться понятием двойного слоя в том смысле, которое объяснено выше.

Если образующийся на металле двойной ионный слой имеет в условиях равновесия отрицательный потенциал, то скорость реакции быстро растет с увеличением катодной поляризации. По абсолютной величине перенапряжение при разряде ионов водорода на таких металлах будет незначительным. Примером такого электрода является платиновый электрод.

Таким образом мы приходим к выводу, что знак и величина потенциала двойного ионного слоя водородного электрода должны сказываться на величине перенапряжения на различных металлах. Чем больше положительная величина потенциала двойного слоя на металле, тем больше должно быть на нем перенапряжение водорода. Противоположное влияние величины и знака двойного ионного слоя должно наблюдаться для процесса ионизации атомов водорода.

Тот факт, что практически не на каждом металле можно осуществить водородный электрод ввиду различных побочных факторов: растворения металла и т. д., не имеет существенного значения. Например, при изучении перенапряжения водорода на неблагородных металлах электрод поляризуют до потенциалов более отрицательных, чем стационарный потенциал данного металла. При этом, поскольку в растворе не содержатся одноименные с металлом ионы, в результате разряда ионов водорода образуется неравновесный двойной слой, величина которого отличается от равновесного на величину катодной поляризации.

Исходя из изложенного выше, можно предположить, что при условии постоянства силы тока, температуры и состава раствора между перенапряжением водорода и равновесным потенциалом двойного слоя имеется, вероятно, линейная зависимость:

$$\eta = \mathrm{const}' + \psi. \tag{3}$$

Здесь ψ — потенциал двойного слоя водородного электрода, который устанавливается на металле в данном растворе в условиях равновесия.

Поскольку концентрационный член потенциала двойного слоя при условии постоянства концентрации ионов водорода можно включить в постоянную, то уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$\eta = \mathrm{const}'' + \psi^0, \tag{4}$$

где ψ^0 — стандартное значение потенциала двойного слоя водородного электрода на данном металле.

Для опытной проверки полученных уравнений, связывающих перенапряжение с природой металла, необходимо иметь величины потенциалов двойного ионного слоя водородного электрода на различных металлах. Как уже отмечалось выше, потенциал двойного ионного слоя на любом электроде можно определить по разности между равновесным потенциалом и потенциалом нулевого заряда металла, измеренных относительно одного и того же электрода сравнения. Так как в уравнение (4) входит потенциал двойного ионного слоя водородного электрода на металле в стандартных условиях, то для его определения необходимо знать стандартный потенциал водородного электрода E^0 и потенциал нулевого заряда данного металла $\mathscr{E}$, измеренных относительно одного и того же электрода сравнения

$$\psi^0 = E^0 - \mathscr{E}.$$

Стандартный потенциал водородного электрода условно принят равным нулю, поэтому, измеряя потенциал нулевого заряда относительно стандартного водородного электрода, мы непосредственно получаем величину потенциала двойного ионного слоя водородного электрода на данном металле, но только с обратным знаком: $\psi^0 = -\mathscr{E}$.

Потенциалы нулевого заряда для ряда металлов определены в работах школы А. Н. Фрумкина [37—45]. Это позволяет провести сравнение полученной связи перенапряжения с потенциалами двойного ионного слоя на

различных металлах. На рис. 1 по оси абсцисс отложена величина потенциала двойного ионного слоя водородного электрода на данном металле (потенциал нулевого заряда металла по нормальному водородному электроду, взятый с обратным знаком), а по оси ординат — перенапряжение водорода при плотности тока 1 А/см² (постоянная a уравнения Тафеля [21]). Кружками на рис. 1 обозначены потенциалы двойного слоя на металлах, у которых имеется опытное значение потенциала нулевого заряда [37—45], квадратами — для металлов, потенциалы нулевого заряда которых вычислены нами по приближенному уравнению [46]. Как видно из рисунка, между сравниваемыми величинами нет точной связи, однако можно отметить, что в общем с увеличением потенциала двойного слоя имеется тенденция к увеличению перенапряжения. Большой разброс точек на рис. 1 можно объяснить следующим образом. Во-первых, постоянные a уравнения Тафеля, использованные нами [21] для построения графика, не для всех металлов определены в одинаковых условиях. Во-вторых, для некоторых металлов потенциалы нулевого заряда определены недостаточно точно. Это относится в первую очередь к рассчитанным [46], а также к никелю, серебру, меди и возможно кадмию. В частности, для кадмия потенциал нулевого заряда, как косвенно указывают опыты Я. М. Колотыркина [31—34], должен быть близок к —0,75 V [46].

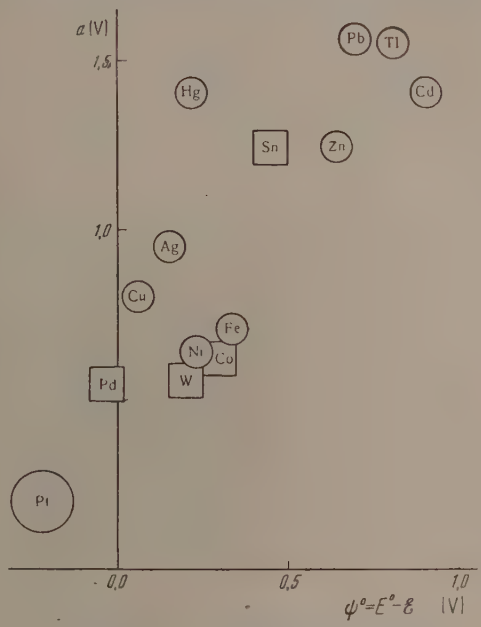


Рис. 1. Зависимость перенапряжения водорода при плотности тока, равной 1 А/см², от потенциала двойного ионного слоя водородного электрода на различных металлах

Однако было бы неправильно относить наблюдаемый разброс точек только к указанным причинам. Это неверно хотя бы потому, что для ртути, у которой потенциал нулевого заряда измерен наиболее точно и равен —0,2 V, перенапряжение имеет почти такую же величину, как и перенапряжение на свинце и таллии, у которых потенциалы нулевого заряда равны соответственно — 0,69 и 0,8 V. Из опыта и теоретических соображений следует, что потенциал двойного ионного слоя водородного электрода на данном металле является не единственным фактором, определяющим величину перенапряжения. Огромную роль в явлениях перенапряжения играет также величина энергии связи металл — водород, влияние которой на перенапряжение водорода впервые было теоретически установлено Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым еще в 1930 г. [15].

Учитывая влияние этого фактора на перенапряжение водорода, уравнение (4) можно выразить следующим образом:

$$\eta = \text{const} + \psi^0 - \varphi_{\text{Me}-\text{H}} \,. \qquad (5)$$

В этом уравнении $\varphi_{\text{Me}-\text{H}}$ — энергия связи атомов водорода с поверхностью металла.

Таким образом перенапряжение водорода зависит не только от величины потенциала двойного ионного слоя водородного электрода на металле, но и от величины энергии связи металл—водород. Поэтому нельзя ожидать полного совпадения между перенапряжением и одним из указанных факторов. При сравнении перенапряжения водорода на различных металлах необходимо одновременно учитывать как потенциал двойного слоя, так и энергию адсорбции водорода*. К сожалению, ограниченность наших знаний об энергии адсорбции водорода на металлах не дает возможности провести опытную проверку уравнения (5).

Изложенные соображения о связи перенапряжения с величиной потенциала двойного ионного слоя дают возможность объяснить ранее найденные эмпирические закономерности и прежде всего связь перенапряжения с работой выхода электрона из металла [4, 10].

Ранее [46] нами было установлено, что потенциал нулевого заряда является линейной функцией работы выхода

$$\mathcal{E} = a + b\varphi_e.$$

В этом уравнении постоянная b перед работой выхода в принципе должна быть равна единице. Отличие постоянной от единицы возникло в результате недостаточной точности данных, использованных при выводе этого соотношения**. Поэтому можно предполагать, что потенциал нулевого заряда металла равен потенциалу (работе) выхода электрона из металла, измеренному относительно нормального водородного электрода. Из этого уравнения следует, что чем меньше работа выхода, тем меньше положительное значение потенциала нулевого заряда (или тем больше отрицательное значение потенциала нулевого заряда относительно нормального водородного электрода). Но потенциал нулевого заряда равен с обратным знаком потенциалу двойного ионного слоя водородного электрода на данном металле, от величины и знака которого зависит величина перенапряжения. Поэтому совершенно очевидно, что между перенапряжением и работой выхода должна существовать обратная зависимость: большей работе выхода должна соответствовать меньшая величина перенапряжения при выделении водорода.

В свою очередь, между работой выхода и другими физико-химическими характеристиками металлов существует определенная связь. Так, коэффициент сжимаемости металла ($\varkappa$) по Дж. Дж. Томсону [50] пропорционален плотности металла (D), отнесенной к атомному весу (A)

$$\varkappa = c_1\left(\frac{D}{A}\right)^{4/3},$$

где c_1 — коэффициент пропорциональности.

Согласно современной теории металлов, работа выхода равна разности между полной работой выхода (U_a) и фермиевским предельным уровнем энергии (U_i); $\varphi_e = U_a - U_i$. В свою очередь, между U_a и U_i, с одной стороны, и плотностью металла и его атомным весом — с другой, существует связь [50]

$$U_a = c_2\left(\frac{D}{A}n\right)^{1/3},$$

$$U_i = c_3\left(\frac{D}{A}n\right)^{2/3},$$

где c_2, c_3 — коэффициенты пропорциональности, n — число валентных электронов.

---

* Этот результат нашей работы подтверждает вывод О. М. Полторака [47] о влиянии на теплоту разрядки ионов H^+ (а следовательно и на перенапряжение) не только теплоты адсорбции атомного водорода на поверхности металла, но и величины абсолютного потенциала.

** Равенство этого коэффициента единице было недавно показано в работах американских [48] и советских [49] исследователей.

Совершенно естественна поэтому связь перенапряжения с коэффициентом сжимаемости металла, найденная А. К. Лоренцом [9].

Работа выхода зависит от межатомного расстояния в кристаллической решетке металла и, следовательно, от атомного радиуса. Эта связь иллюстрируется рис. 2, на котором по оси абсцисс отложены атомные радиусы, а по оси ординат — работы выхода. Для построения графика были использованы данные по работам выхода из сводки Михаэльсона [51] за исключением работы выхода для Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Ti, для

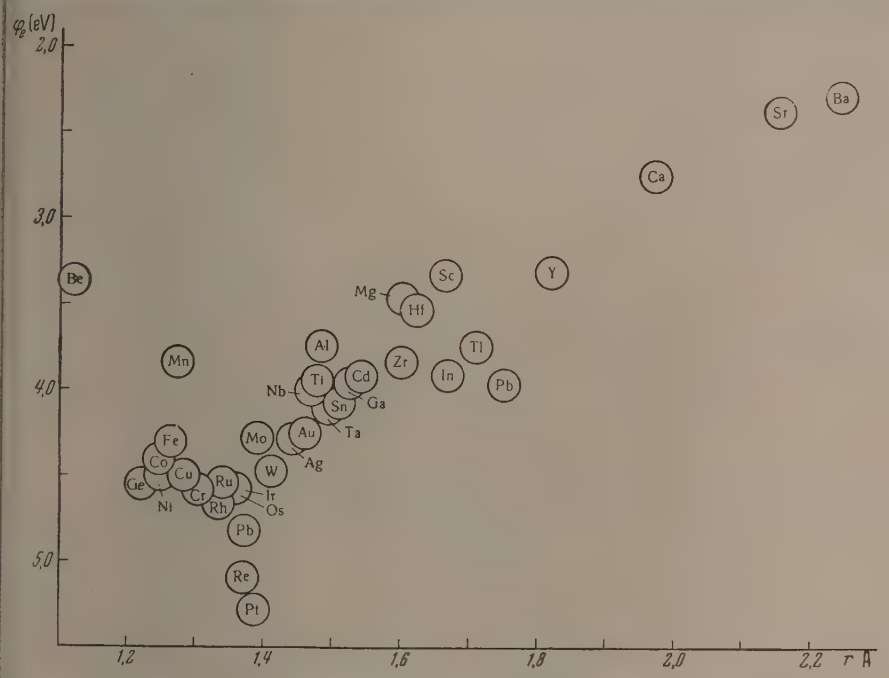


Рис. 2. Зависимость работы выхода электрона из металла от атомного радиуса

которых были использованы наиболее точные данные, полученные эффузионным методом [52], и данные по атомным радиусам из книги Паулинга [53] и А. И. Китайгородского [54] (для Al, Sn, Ge, и Pb).

Из рис. 2 ясно видно, что расположение точек на графике работа выхода — атомный радиус совершенно аналогично расположению точек на графике перенапряжения водорода — атомный радиус в статье Н. Е. Хомутова [8]. Минимальное перенапряжение водорода соответствует металлам с атомным радиусом, равным 1,38Å. Эти же металлы обладают максимальной работой выхода. По обе стороны от точки, соответствующей атомному радиусу 1,38Å, работа выхода уменьшается, а перенапряжение растет.

В литературе [50] указывалось также на связь работы выхода с энергией кристаллической решетки металла. Это до некоторой степени объясняет найденную Н. И. Кобозевым [10] зависимость перенапряжения водорода от теплот плавления и испарения металлов.

Перенапряжение водорода зависит от величины и знака потенциала двойного слоя, или точнее, величины и знака гальвани-потенциала металл-раствор. В свою очередь, эта разность потенциалов определяется величиной химического потенциала электрона в металле, см. уравнение (2). Аналогичное заключение было сделано раньше А. К. Лоренцом [9], который, сопоставляя перенапряжение водорода с коэффициентом сжимаемости

металлов, сделал правильный вывод о влиянии химического потенциала электрона в металле на величину перенапряжения водорода, однако физическая сущность найденной им закономерности осталась не вполне ясной.

Перенапряжение при выделении кислорода, так же как и перенапряжение при выделении водорода, зависит от материала электрода. По данным Н. Е. Хомутова [6], максимальное перенапряжение кислорода наблюдается на металлах платиновой группы, т. е. на тех металлах, на которых

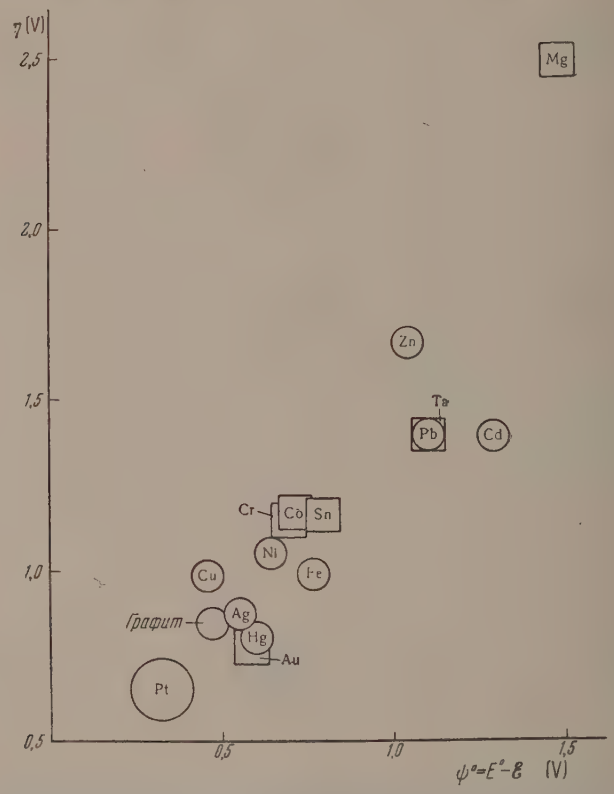


Рис. 3. Зависимость перенапряжения при катодном восстановлении кислорода от потенциала двойного ионного слоя кислородного электрода на различных металлах

перенапряжение водорода минимально. Исходя из изложенной выше зависимости между перенапряжением и потенциалом двойного слоя, это различие легко объяснить. При электролитическом выделении кислорода реагирующая частица имеет отрицательный заряд, поэтому увеличивать перенапряжение будет отрицательный потенциал двойного слоя. Так как потенциал кислородного электрода в кислых растворах положительнее нормального водородного на 1,229 V, а щелочных на 0,401 V [55], потенциалы двойного слоя на всех металлах будут иметь положительный знак, но различную величину. Поскольку на платине образуется двойной слой с наименьшим положительным потенциалом, то перенапряжение кислорода на ней должно быть максимальным.

Изучение влияния металла электрода на перенапряжение кислорода сильно осложнено побочными процессами: растворением металлов, обра-

зованием окисных пленок и т. д., поэтому экспериментальный материал по перенапряжению кислорода на различных металлах сравнительно невелик. Гораздо больший опытный материал получен Н. Д. Томашовым [56], А. И. Красильщиковым [57] и другими [58] по катодному восстановлению кислорода на различных металлах. В случае ионизации кислорода перенапряжение должно увеличиваться с увеличением положительного значения потенциала двойного слоя. Поэтому перенапряжение процесса ионизации должно сильно зависеть от материала электрода. Сказанное наглядно иллюстрируется рис. 3, где по оси ординат отложены величины перенапряжения при катодном восстановлении кислорода, при плотности тока 0,5 mA/см^2 (по данным Н. Д. Томашова [56]), а по оси абсцисс — потенциал двойного слоя кислородного электрода на разных металлах. Величина потенциала двойного слоя вычислялась по разности между потенциалом нормального кислородного электрода в щелочном растворе и потенциалом нулевого заряда, измеренных относительно стандартного водородного электрода. Кружками обозначены потенциалы двойного слоя тех металлов, для которых имеются опытные значения потенциалов нулевого заряда; квадратами — для тех, у которых потенциал нулевого заряда рассчитан [46].

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что перенапряжение при ионизации атомов кислорода действительно зависит от потенциала двойного слоя кислородного электрода, образующегося на металле, причем чем больше этот потенциал, тем больше перенапряжение.

ВЫВОДЫ

1. На основании соображения о различной величине потенциала двойного ионного слоя водородного электрода на различных металлах установлено его влияние на величину перенапряжения. Чем больше положительный потенциал двойного слоя, тем больше перенапряжение при разряде ионов водорода.

2. Дано эмпирическое соотношение, связывающее перенапряжение при разряде ионов водорода с энергией связи металл — водород и потенциалом двойного слоя водородного электрода на данном металле.

3. Показано, что развиваемые в настоящей работе представления легко объясняют установленные ранее эмпирические закономерности по перенапряжению водорода.

4. Установлена связь между перенапряжением при выделении и ионизации кислорода и потенциалом двойного слоя кислородного электрода. Чем больше потенциал двойного слоя, тем больше перенапряжение при ионизации кислорода.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Caspari, Zs. phys. Chem., **30**, 89, 1899.
2. J. Tafel, Zs. phys. Chem., **50**, 641, 1905.
3. E. Newbery, Journ. Chem. Soc., **109**, 1107, 1916.
4. J. O. M. Bockris, Trans. Farad Soc., **43**, 417, 1947.
5. K. F. Bonhöffer, Zs. phys. Chem., **113**, 199, 1924.
6. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, **24**, 1201, 1950.
7. H. Leidheiser, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 3634, 1949.
8. Н. Е. Хомутов, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 97.
9. А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, **24**, 853, 1950; **27**, 317, 1953.
10. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **26**, 112, 438, 1952.
11. S. Yoshizawa, Science, **19**, 91, 1949. Цитируется по Chem. Abs., **45**, 10100f.
12. G. Kortüm a. J. O. M. Bockris, Textbook of Electrochemie, V. II, N. Y. 1951.

13. H. Fischer, Zs. Electrochem., 52, 111, 1948; Г. И. Волков, Журн. физ. химии, 27, 194, 1953; 29, 390, 1955.
14. R. Gurney, Proc. Roy. Soc. A., 135, 137, 1931.
15. Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Zs. Elektrochem., 36, 529, 1930.
16. T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Zs. phys. Chem., 150, 203, 1930.
17. А. Н. Фрумкин, Zs. Phys. Chem., 164, 121, 1933.
18. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
19. J. Horiuti a. M. Polani, Acta phys.-chim. URSS, 2, 505, 1935.
20. А. Н. Фрумкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 32.
21. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Моск. ун-та, 1952.
22. P. Ruetschi a. P. Delahay, Journ. Chem. Phys., 23, 195, 556, 1955.
23. Б. В. Эршлер, Усп. химии, 21, 237, 1952; Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 347.
24. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
25. А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907, 1951.
26. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581, 1952.
27. Н. В. Николаева и А. А. Гроссман, ДАН, 95,, 1013, 1954.
28. А. И. Левин и Е. А. Укше, ДАН, 88, 1847, 1953; 89, 1045, 1953; 95, 105, 1954.
29. А. И. Левин и А. И. Фаличеева, Журн. физ. химии, 28, 1952, 1954.
30. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.
31. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947.
32. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
33. Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, 100, 295, 1955.
34. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, 29, 435, 1955.
35. Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
36. P. Russelberghe, Journ. Chem. Phys., 21, 1550, 1953. Zs. Electrochem., 58, 530, 1954.
37. A. N. Frumkin a. A. Gorodezkaya, Zs. phys. Chem., 136, 451, 1928.
38. M. A. Proskurnin a. A. N. Frumkin, Zs. phys. Chem., 155, 29, 1931.
39. А. Н. Фрумкин, и А. М. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. химии, N 1, 773, 1936.
40. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
41. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
42. Э. О. Аязян, ДАН, 100, 473, 1955.
43. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Журн. физ. химии, 19, 1, 1945; ДАН 68, 329, 1949.
44. И. Борисова, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 386.
45. В. А. Хейфец и Л. С. Рейшахрит, Уч. зап. ЛГУ, № 169, 173, 1953.
46. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953; 28, 1672, 1862, 1954.
47. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 28, 1845, 1954; 29, 2249, 1955.
48. P. Rüetschi a. P. Delahay, Journ. Chem. Phys., 23, 697, 1955.
49. В. И. Новаковский, Е. А. Укше и А. И. Левин, Журн. физ. химии, 29, 1847, 1955.
50. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
51. H. B. Michaelson, Journ. Appl. Phys., 21, 536, 1950.
52. S. C. Jain a. K. S. Krishnan, Proc. Roy Soc. A, 215, 431, 1952; 217, 451, 1953.
53. Л. Паулинг, Природа химической связи, ИИЛ, М., 1947, стр. 396.
54. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, ГИТТЛ, М.—Л., 1950, стр. 395.
55. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, 1954.
56. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
57. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 18, 537, 1944; 20, 1187, 1199, 1946; 21, 849, 1947; 23, 332, 441, 714, 1949.
58. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 57; ДАН, 84, 599, 1952.

ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев

Армстронг и Хилдич [1], исследуя каталитическую активность никелевых катализаторов как нанесенных на кизельгуре, так и компактных, обнаружили стабилизующее по отношению к температурному воздействию действие носителя. Этот эффект ранее был обнаружен Кельбером [2] для каталитической активности никелевых катализаторов, а позднее подтвержден Генгером и Тейлором [3] для их адсорбционной емкости.

С целью выяснения влияния химической природы носителя на его стабилизующее действие И. Е. Ададуровым и Н. А. Прозоровским [4] для никелевых катализаторов (при реакции гидрирования этилена) был изучен ряд носителей:

$$BeSO_4, MgSO_4, CaSO_4, SrSO_4, BaSO_4, SiO_2, ZrO_2, SnO_2, ThO_2.$$

Полученные результаты, основанные на прокаливании при 350 и 450° С, привели к первой попытке [4, 5] систематизировать опытные данные на основании геометрических соотношений между носителем и катализатором и объяснить их взаимодействием ионных полей обоих компонентов. По этим данным «чем больше разница в радиусах носителя и катализатора, тем больше взаимодействие их полей, приводящее к снижению спекаемости катализатора».

В ряде последующих исследований стабилизирующее действие носителя было подтверждено косвенным путем, но до сих пор не были выяснены, хотя бы для одного типа катализаторов, зависимость активности от температуры прокаливания (как это уже сделано для некоторых компактных металлических катализаторов) в достаточном интервале температур и влияние концентрации нанесенного катализатора на его «спекание».

В настоящей работе была поставлена цель исследовать каталитическую активность адсорбционных платиновых катализаторов в зависимости от температуры прокаливания и определить влияние концентрации катализатора на стабилизирующую по отношению к температурному воздействию роль носителя. Носителем был выбран силикагель с поверхностью в 370 м²/г*, а контрольным для испытания каталитической активности процессом — разложение перекиси водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление катализаторов проводилось по ранее описанной методике [6]. Раствор после адсорбции анализировался на остаточную платину на фотоколориметре ФЭК-М, восстановление в токе водорода велось при 300° С до получения образцов с постоянной активностью на разложение перекиси водорода.

Катализаторы прокаливались в интервале температур 300—700° С в атмосфере воздуха при 0,5 мм рт. ст. Время прокаливания равнялось 3 час. В остальном методика была аналогична ранее описанной нами для платиновой черни [7].

Для измерения активности бралось 30 мл 0,2 *N* перекиси водорода, навеска катализатора равнялась 20 мг. Далее все операции проводились ранее описанным методом [6, 7].

Кинетика разложения перекиси водорода на всех катализаторах удовлетворительно укладывалась в уравнение первого порядка. На рис. 1 показано определение порядка на исходном катализаторе со степенью заполнения 0,035. В некоторых случаях в конце реакции наблюдалось замедление, приводившее к искажению линейной зависимости в координатах $\lg(a - x) \sim t$, где a — число см³ кислорода, соответствующее полному количеству перекиси, а x — выделившееся в данный момент

---

* Определено по низкотемпературной адсорбции паров азота. По Брунауэру, Эммету, Теллеру 370 м²/г и по Гаркинсу и Юру 360 м²/г.

Таблица 1

Зависимость активности от температуры прокаливания для катализатора с $\alpha = 0{,}0054$

t, °C	k_I	t, °C	k_I
Исходный	0,0069	430	0,0024
350	0,0061	440	0,0023
375	0,0046	450	0,0023
400	0,0031	466	0,0029
420	0,0027	475	0,0034
425	0,0061 } Средн. 0,0051	500	0,0030
425	0,0062	600	0,0099
425	0,0030	700	0,0210

Таблица 2

Зависимость активности от температуры прокаливания для катализатора с $\alpha = 0{,}0178$

t, °C	k_I	t, °C	k_I	t, °C	k_I	t, °C	k_I
350	0,152	425	0,128	490	0,176	600	0,098
370	0,096	440	0,145	500	0,155	625	0,163
385	0,124	450	0,190	525	0,149	650	0,134
395	0,131	460	0,187	535	0,161	675	0,162
400	0,147	470	0,168	550	0,133	700	0,095
405	0,134	480	0,196	575	0,175	—	—

Таблица 3

Зависимость активности от температуры прокаливания для катализатора с $\alpha = 0{,}035$, I серия

t, °C	k_I	t, °C	k_I	t, °C	k_I	t, °C	k_I
325	0,226	440	0,324	550	0,186	650	0,224
350	0,218	450	0,270	575	0,315	665	0,318
375	0,261	475	0,297	582	0,286	675	0,303
400	0,246	500	0,224	590	0,278	700	0,236
420	0,266	525	0,243	600	0,210	720	0,248
425	0,329	540	0,267	630	0,330	—	—

Таблица 4

Зависимость активности от температуры прокаливания для катализатора с $\alpha = 0{,}035$, II серия

t, °C	k_I	t, °C	k_I
410	0,231	460	0,251
425	0,312	470	0,296
430	0,337	480	0,286
440	0 320	490	0,230
450	0,269	—	—

времени t. Тогда константа рассчитывалась по начальному участку (первые 15—20 мин.), для которого первый порядок строго соблюдался. Таким образом за меру активности для всех катализаторов была принята константа первого порядка k_I.

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ

Исследовались катализаторы с тремя степенями заполнения $\alpha = 0{,}0054$; 0,0178 и 0,035. Полученные данные представлены в табл. 1—4 и на рис. 2.

Вторая кривая для катализатора с $\alpha = 0{,}0054$ дана для наглядности в десятикратном масштабе по оси активности. В целях проверки воспроизводимости в интервале 400—500° С была повторно изучена активность катализатора со степенью заполнения $\alpha = 0{,}035$.

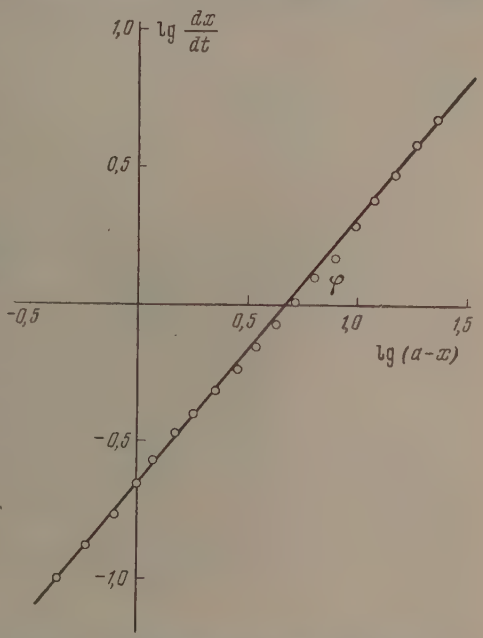


Рис. 1. Определение порядка реакции разложения перекиси на исходном катализаторе с $\alpha = 0{,}035$. $\lg\frac{dx}{dt} = \lg k + n\lg(a - x)$; $n = \operatorname{tg}\varphi = 1$

Рассмотрение данных таблиц и рис. 2 показывает прежде всего наличие еще никем не отмеченного эффекта — резкой экстремальной зависимости активности от температуры прокаливания — зависимости весьма своеобразной, повидимому, закономерно связанной с концентрацией катализатора на носителе.

Для катализатора с $\alpha = 0{,}0054$ вначале (с 350°С) происходит спад активности, но при 425°С возникает резкий, отчетливый максимум; далее активность возвращается примерно к тому же значению, и следующий максимум, значительно менее отчетливый, намечается примерно при 480°С. Начиная с 500 до 700° С, определены только три точки, не позволяющие судить о детальном ходе кривой, однако они свидетельствуют о поразительном факте—о росте активности в этой области. Достаточно указать, что активность при 700° С более чем в три раза превышает таковую же при 350°С [!].

При переходе к более концентрированным катализаторам ($\alpha = 0{,}0178$ и $\alpha = 0{,}035$) картина сильно усложняется. В наиболее тщательно изученной области до 500° С оба катализатора дают, после небольшого спада, три отчетливых максимума, причем для более разведенного ($\alpha = 0{,}0178$) максимумы несколько сдвинуты в область более высоких температур. Этот эффект хорошо заметен на рис. 2 и по положению максимумов, указанному в табл. 5.

От 500 до 700° С имеются, по крайней мере, еще четыре максимума, причем их положение для обоих катализаторов (0,035 и 0,0178) идентично.

Вообще, обе кривые дают четкую симбатность, и максимумы, и минимумы весьма точно повторяют друг друга. Следовательно, процессы активации и дезактивации для обоих катализаторов весьма схожи.

Самый разбавленный из исследованных катализаторов (0,0054) дает более сглаженную картину, во всяком случае в интервале 400—500° С,

и сдвиг двух обнаруженных максимумов виден еще отчетливей. При более высоких температурах отсутствие достаточного количества экспериментальных данных не позволяет дать детальную картину.

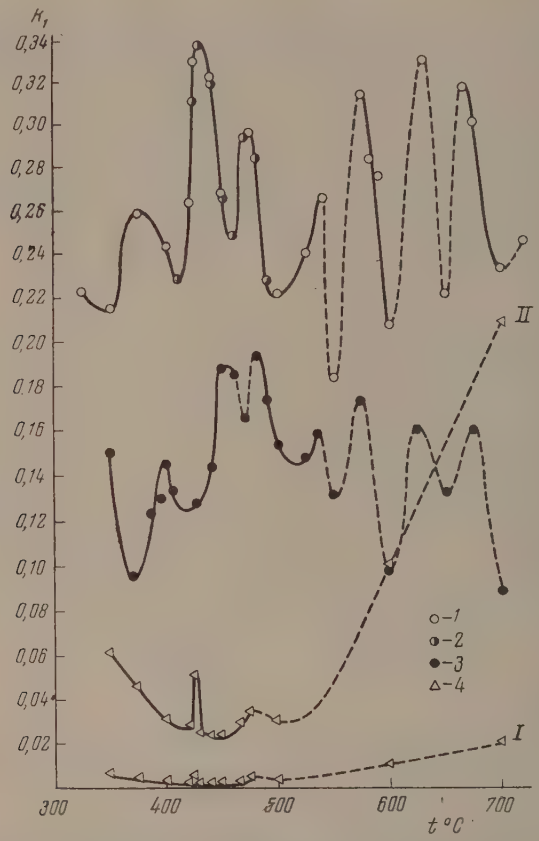


Рис. 2. Зависимость каталитической активности адсорбционных катализаторов (платина на силикагеле) от температуры прокаливания: *1* — катализатор с $\alpha = 0{,}035$, I серия; *2* — катализатор с $\alpha = 0{,}035$, II серия; *3* — катализатор с $\alpha = 0{,}0178$; *4* — I — катализатор с $\alpha = 0{,}0054$; *4*—II — катализатор с $\alpha = 0{,}0054$; для наглядности масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз

Интересно сравнить зависимость активности от температуры прокаливания с данными, ранее полученными авторами [7] для платиновой черни. Общим для обоих случаев является наличие резкой экстремальной картины, но на этом сходство кончается — после 260—270° С активность платиновой черни спадает и максимумы сглаживаются, в случае же адсорб-

Таблица 5

Степень заполнения	Положение максимумов при температуре в °С						
0,035	~ 380	430	475	540	575	~ 630	~ 660
0,0178	400	~ 450	~ 480	~ 530	575	~ 625	~ 675
0,0054	425	~ 480	—	—	—	—	—

ционных катализаторов и экстремальность, и средний уровень активности сохраняются во всем исследованном диапазоне. (Более того, разведенный катализатор показывает увеличение активности с ростом температуры прокаливания после 500° С.) Естественно предположить, что в сравниваемых случаях возникновение максимумов и минимумов обусловлено одинаковыми или сходными причинами. Если это так, то ясно обнаруживается стабилизующая роль носителя. Область характерных максимумов и минимумов для платиновой черни, лежащая в интервале 100—270° С, расширяется под воздействием носителя на значительно большие температуры. Чем меньше концентрация платины на носителе (силикагеле) т. е., чем больше по своему составу катализаторы отдаляются от платиновой черни, тем сильнее сказывается фиксирующее действие носителя и тем сильнее в сторону более высоких температур сдвигаются характерные максимумы активности. Это дополнительно свидетельствует о том, что сопротивляемость каталитически активного состояния металлической фазы на носителе по отношению к термическим воздействиям увеличивается по мере уменьшения относительного содержания металла.

Чем же может быть объяснена фиксирующая активные структуры роль носителя?

Во-первых, как это уже неоднократно указывалось (а в теории активных ансамблей Н. И. Кобозева [8] было положено в основу рассмотрение генезиса адсорбционных катализаторов), носитель или за счет существования на его поверхности геометрически ограниченных участков [9], или за счет энергетической неоднородности поверхности с наличием центров необратимой адсорбции [10] затрудняет свободную миграцию атомов катализатора по поверхности, препятствуя, таким образом, их ассоциации с образованием крупных, каталитически неактивных агрегатов.

Во-вторых, по крайней мере, в исследованном случае нельзя не учесть возможности прямого химического взаимодействия между носителем и нанесенным металлом, которое может дать новые источники как для активации, так и для дезактивации, с изменением температуры прокаливания. Для исследованной системы платина—силикагель уже ранее была замечена возможность образования силицидов платины в восстановительной атмосфере при высоких температурах. Изучая систему Pt—Si, Н. В. Воронов [11] установил существование силицидов платины состава Pt_5Si_2, Pt_2Si и PtSi, дающих ряд фаз сложного состава. В случае их возникновения наряду с металлической фазой на поверхности носителя при восстановлении катализатора или последующем прокаливании они безусловно должны оказывать влияние на каталитическую активность образца, причем, если учесть возможность фазовых переходов между силицидами, это влияние должно зависеть от температуры.

Особое место занимает эффект возрастания активности катализатора с $\alpha = 0{,}0054$ выше 500°С. Если исходить из того, что активна исключительно атомная фаза, то, казалось бы, возникает противоречие: с одной стороны, повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению относительного количества атомной фазы, а, с другой стороны, активность при 700° С превышает активность при 300° С в три раза. Однако надо обратить внимание на то, что данный катализатор по степени заполнения находится как раз в пограничной области между разведенными и сверхразведенными слоями*, в которых обнаруживаются аномальные отклонения удельной каталитической активности от значений, предсказываемых теорией активных ансамблей [12, 13], а также сверхтушение люминесценции [14], и, наконец, сверхпарамагнетизм [13]. Эти явления были объяснены Н. И. Кобозевым тем, что на носителе имеются особо активные адсорбционные центры, заполняемые в первую очередь первыми порциями

* Под сверхразведенными слоями в теории активных ансамблей подразумеваются слои от нескольких единиц 10^{-3} и ниже в долях заполнения моноатомарного слоя.

наносимого активного вещества. Взаимодействие между атомом металла и адсорбционным центром носителя приводит к локальному искажению электронных уровней носителя и, в некоторых случаях, к возникновению локальной свободной валентности на носителе: происходит своеобразная радикализация поверхности, возникают каталитически активные центры самого носителя.

Увеличение температуры прокаливания также, вероятно, способствует взаимодействию металла с носителем, приводящему к искажению электронных уровней носителя и, соответственно, к повышению каталитической активности образца в целом. Таким образом обнаруженный нами эффект термической сверхактивации в сильно разведенных слоях логически может быть сопоставлен с тремя ранее обнаруженными эффектами и одинаково с ними истолкован.

Мы указали только на некоторые возможные причины эффекта термической активации и дезактивации катализаторов, не имея возможности, за отсутствием данных о физических изменениях катализатора, углубляться в истолкование механизма. Следует только отметить, что для адсорбционных катализаторов само понятие «спекания», повидимому, не имеет того смысла, который в него обычно вкладывается, и что в некоторых случаях повышение температуры приготовления (прокаливания) заключает в себе еще неизвестные до сих пор резервы повышения каталитической активности.

В заключение приносим благодарность Н. И. Кобозеву за ряд ценных указаний и советов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость каталитической активности от температуры прокаливания (300—700° С) адсорбционных катализаторов (платина на силикагеле) со степенями заполнения 0,0054; 0,0178 и 0,035.

2. Обнаружен эффект термической активации и дезактивации адсорбционных катализаторов (Pt/SiO_2), носящий резко выраженный экстремальный характер.

3. Носитель оказывает на активные центры платины стабилизующее действие по отношению к термическому воздействию, причем тем более заметное, чем меньше активного материала находится на поверхности.

4. Обнаруженные характерные максимумы активности по температуре прокаливания имеют тенденцию к сдвигу в сторону более высоких температур при переходе от концентрированных к разбавленным катализаторам.

5. Проведено сопоставление обнаруженного эффекта термической сверхактивации в сверхразведенных слоях с эффектами сверхактивности, сверхтушения люминесценции и сверхпарамагнетизма.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Armstrong a. T. P. Hilditch, Proc. Roy. Soc. A., **96**, 192, 1920.
2. C. Kelber, Ber., **46**, 55, 1868, 1916.
3. A. W. Ganger a. H. S. Taylor, Journ, Amer. Chem. Soc., **45**, 920, 1923.
4. И. Е. Ададуров и Н. А. Прозоровский, Журн. физ. химии, **12**, 445, 1938.
5. И. Е. Ададуров, Журн. физ. химии, **5**, 1139, 1934.
6. А. А. Лопаткин, В. И. Шехобалова, и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **28**, 2222, 1954.
7. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин, В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **30**, 196, 1956.
8. Н. И. Кобозев, И. А. Зубович и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, **19**, 48, 1945.
9. Н. И. Кобозев и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **23**, 1483, 1949.
10. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, **29**, 1650, 1955.
11. П. М. Воронов, Изв. Сектора платины АН СССР, **13**, 145, 1936.
12. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **26**, 703, 1952.
13. Н. И. Кобозев, В. В. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, **26**, 1349, 1952.
14. В. И. Шехобалова. Диссертация, МГУ, 1950.

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Л. М. Катаева

Экспериментальные и теоретические работы, выполненные в течение последних двух-трех десятков лет по изучению природы жидкого состояния, определенно указывают на стремление молекул жидкости к некоторому пространственному упорядочению, в отличие от полного беспорядка в их взаимном расположении в том случае, когда вещество находится в газообразном состоянии. Создание ближнего порядка в пространственном расположении молекул жидкости роднит их с твердыми телами. Особенно большое сходство по строению между жидкостями и твердыми кристаллическими телами наблюдается вблизи температуры плавления. Это было показано путем сравнения рентгенограмм, полученных от поликристаллического образца и того же самого вещества, находящегося в жидком состоянии при температуре плавления. При охлаждении жидкости до температуры кристаллизации в ней возникают условия, благоприятствующие превращению ближнего порядка в дальний. Обычно при этом в расплаве появляются зародыши кристаллической фазы и происходит кристаллизация, т. е. переход ближнего порядка в дальний.

Различные жидкости имеют разную структуру, последняя зависит от строения молекул данного вещества. Можно предполагать, что структурных типов жидкостей должно быть столько же, сколько типов кристаллических решеток. Отсюда следует, что если какое-либо данное вещество в зависимости от условий в твердом состоянии способно давать кристаллические решетки разных типов (т. е. обнаруживает явление полиморфизма), то в жидком состоянии для этого вещества также возможно существование нескольких структур, нескольких видов ближнего порядка во взаимном расположении молекул. Иначе говоря, здесь речь идет о существовании различных аллотропных модификаций жидкостей. Впервые такого рода взгляды были высказаны Н. А. Пушиным и И. В. Гребенщиковым [1]. В последнее время полиморфизму жидкостей посвящены работы В. Т. Славянского [2] и С. С. Уразовского с сотрудниками [3].

В. Т. Славянский предложил метод, позволяющий установить наличие полиморфных превращений в жидкостях. Он использовал для этой цели графический способ анализа вязкости [4]. Вязкость исследуемого вещества наносится на график со специально построенной функциональной шкалой вязкости на оси ординат и обычной шкалой температур на оси абсцисс.

Функциональная шкала вязкости (так называемая Ф-шкала) строится следующим образом. Какое-либо вещество, близкое по строению к исследуемому, как указывает В. Т. Славянский [2], выбирается в качестве стандарта. Экспериментальные данные по вязкости при различных температурах для стандартного вещества наносятся на график с равномерной шкалой вязкости (ось абсцисс) и температурой (ось ординат). Проекция значений вязкости этого стандартного вещества на ось ординат дает неравномерную функциональную шкалу вязкости — Ф-шкалу. График с Ф-шкалой представляет собой таким образом такой график, где на оси ординат располагается функциональная шкала вязкости (мы будем выражать значения вязкости в сантипуазах), а на оси абсцисс откладывается температура в °С.

В. Т. Славянским [2] было показано, что вязкость каждой группы мало отличающихся по своей природе жидкостей в зависимости от температуры может быть представлена на графике с Ф-шкалой в виде прямых линий, идущих под разными углами. Отклонения от прямолинейной зависимости наблюдаются в двух случаях. Во-первых, при нанесении на график с функциональной шкалой, предназначенной для жидкостей одного типа (например, расплавленных металлов), вязкости жидкостей другого типа (например, расплавленных солей). В этом случае на графике с Ф-шкалой вместо прямых получаются кривые линии.

Второй вид отклонений от прямой на графиках с Ф-шкалой проявляется в наличии переломов. Такого рода отклонения были отмечены только для полиморфных веществ. Появление перелома вблизи температуры плавления неустойчивой полимофрной модификации указывает на полиморфное превращение в жидкости.

Целью настоящей работы было изучение вязкости монотропно-полиморфного вещества — монохлоруксусной кислоты.

Монохлоруксусная кислота имеет три кристаллические модификации: α(т. пл. 62,3° С), β (т. пл. 56,6° С) и γ (т. пл. 50,5° С). Для опытов использовалась свежеперегнанная кислота (т. кип. 185° при атмосферном давлении). При медленном охлаждении расплава монохлоруксусной кислоты ее легко получить в переохлажденном состоянии. Были измерены плотность и вязкость при 46—70° С с интервалом в 1—2°. Плотность измерялась параллельно двумя пикнометрами объемом приблизительно 2 и 5 см³. Вязкость определялась при помощи вискозиметра Оствальда закрытого типа. Были приняты меры, предотвращающие поглощение влаги кислотой. Время истечения кислоты в вискозиметре составляло 180—300 сек. при различных температурах. Как показала проверка, ламинарный режим течения жидкости по капилляру при этом сохраняется. Термостатирование осуществлялось с точностью $\pm 0{,}02°$. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Плотность и вязкость монохлоруксусной кислоты

t, °С	d_4^t	η, сантипуазы	t, °С	d_4^t	η, сантипуазы
46	1,3948	3,493	59	1,3784	2,540
48	1,3926	3,310	60	1,3770	2,486
50,5	1,3891	3,105	61	1,3759	2,428
52	1,3872	3,010	62,3	1,3743	2,357
53	1,3857	2,932	64	1,3725	2,272
54	1,3847	2,853	66	1,3695	2,172
55	1,3831	2,803	68	1,3672	2,090
56,6	1,3813	2,690	69	1,3660	2,027
58	1,3797	2,607	70	1,3645	2,005

Графическое изображение зависимости $\eta = f(t°)$ для монохлоруксусной кислоты дается (рис. 1) слабо выпуклой к оси абсцисс непрерывной кривой линией. На ней отсутствуют какие-либо изломы, подобные тем, которые были обнаружены для некоторых полиморфных веществ С. С. Уразовским [3].

Зависимость $d = f(t°)$ для монохлоруксусной кислоты изображается графически также непрерывной без всяких изломов прямой линией.

Далее была проведена обработка результатов измерения вязкости по способу Ирани—Славянского [2, 4]. Мы решили использовать этот метод для сравнительного анализа вязкости двух веществ: 1) уксусной кислоты — вещества, не обладающего полиморфными модификациями в твердом со-

стоянии при обычном давлении, и 2) монохлоруксусной кислоты, обладающей тремя полиморфными модификациями в твердом состоянии.

Данные по вязкости уксусной кислоты, а также по вязкости всех веществ, взятых нами в качестве стандартных, были заимствованы из литературы [5].

За стандартные жидкости при анализе вязкости уксусной кислоты были взяты следующие десять веществ: спирты — нормальный и изо-пропиловый, нормальный и изо-бутиловый; кислоты — муравьиная, пропионовая, н.масляная; далее, уксусный ангидрид, диметиланилин и пиридин. При выборе стандартов для построения Ф-шкалы мы руководствовались следующими соображениями: 1) все взятые нами вещества не имеют полиморфных модификаций при обычном давлении и, следовательно, не обладают полиморфными превращениями ни в кристаллическом, ни в жидком состоянии; 2) значения коэффициентов вязкости этих веществ близки к вязкости исследуемого вещества (в противном случае невозможно построить подходящую Ф-шкалу).

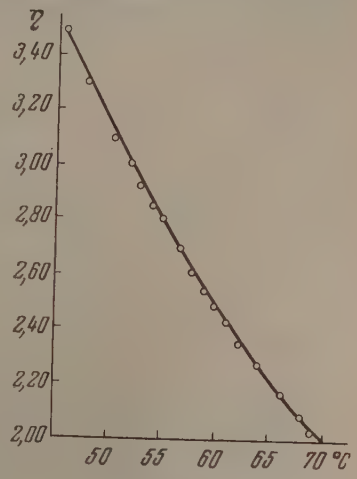


Рис. 1

Как следует из самого построения графика с Ф-шкалой, на нем сравниваются температуры двух жидкостей (исследуемой и стандартной), при которых они имеют одинаковую вязкость. Стандартная жидкость в процессе охлаждения не испытывает полиморфных превращений. Если исследуемое вещество, как и стандартное, не обладает полиморфными превращениями, то для него на графике с Ф-шкалой получится прямая линия.

Именно такую картину мы получили при исследовании вязкости уксусной кислоты. В качестве примера приводим здесь один график (рис. 2), на котором так называемая Ф-шкала построена по нормальному пропиловому спирту.

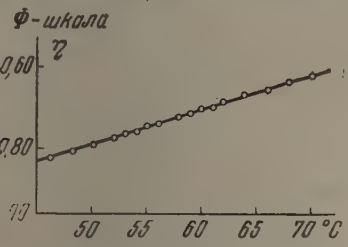


Рис. 2. Вязкость уксусной кислоты. Стандарт — н.пропанол

Аналогично выглядят другие графики, построенные для уксусной кислоты по остальным перечисленным выше стандартам.

Если же исследуемое вещество, в отличие от стандартного, обладает полиморфным превращением в жидком состоянии, то для него на графике с Ф-шкалой должна получиться, по мнению В. Т. Славянского, ломаная линия, причем излом будет лежать вблизи или непосредственно при температуре плавления соответствующей кристаллической полиморфной модификации.

В случае монохлоруксусной кислоты следовало бы ожидать, что на графике с Ф-шкалой зависимость вязкости от температуры изобразится ломаной линией из трех отрезков, каждый из которых выражает изменение вязкости с температурой жидкого расплава кислоты, обладающего структурой ближнего порядка, соответствующей структуре кристаллов α-, β- и γ-модификации.

При обработке экспериментальных данных по вязкости монохлоруксусной кислоты по методу Славянского нами были взяты в качестве стан-

дартных веществ такие десять веществ, которые удовлетворяют указанным выше требованиям, предъявляемым к стандартным в данном методе. А именно, были взяты: спирты — нормальный и изо-пропиловый, нормальный и изо-бутиловый; кислоты — капроновая и гептиловая; далее, анилин, метиланилин, о-толуидин и фенол (в рассматриваемом нами интервале температур фенол не испытывает полиморфных превращений).

Построенные по всем этим стандартам графики с Ф-шкалой для монохлоруксусной кислоты оказались неодинаковыми. По форме их можно разделить на три типа. Первый тип представлен на рис. 3 и 4. Такой же

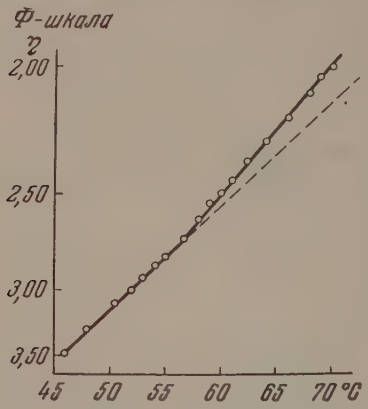


Рис. 3. Вязкость монохлоруксусной кислоты. Стандарт — капроновая кислота

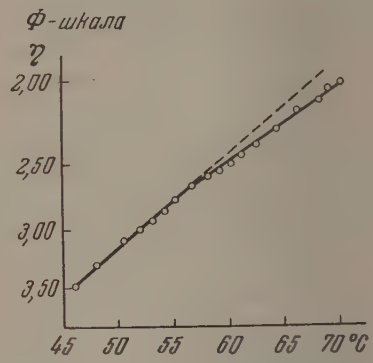


Рис. 4. Вязкость монохлоруксусной кислоты. Стандарт — изо-бутанол

вид для монохлоруксусной кислоты имеют графики с Ф-шкалой, построенной по фенолу и анилину, взятым в качестве стандартов. Зависимость вязкости монохлоруксусной кислоты от температуры здесь изображается ломаной линией, причем излом относится к температуре плавления β-модификации (56,6° С). Таким образом графики первого типа указывают на то, что при 56,6° С в жидкой монохлоруксусной кислоте происходит полиморфное превращение. Если бы изменения структуры жидкости не происходило при переходе через температуру 56,6 С°, то вязкость ее на графике с Ф-шкалой изображалась бы продолжением отрезка прямой, которое показано пунктиром.

То, что изломы на этих графиках выражены не очень резко, вполне естественно, так как вряд ли возможно ожидать резкого изменения свойств вещества, вызванного полиморфным превращением в жидком состоянии.

Обращает на себя внимание тот факт, что вершина угла, образованного отрезками ломаной линии, в одном случае обращена вниз (рис. 3), а в другом случае — вверх (рис. 4).

Второй тип графиков с Ф-шкалой для монохлоруксусной кислоты представлен на рис. 5.

Особенностью этого типа графиков является то, что излом, указывающий на полиморфное превращение в жидкой монохлоруксусной кислоте, относится к 50,5° С, т. е. к температуре плавления γ-модификации.

Третий тип графиков с Ф-шкалой для монохлоруксусной кислоты показан на рис. 6.

Такой же вид для монохлоруксусной кислоты имеют графики с Ф-шкалой, построенной по изо-пропиловому спирту, гептиловой кислоты, метиланилину и о-толуидину. Полученная здесь картина такова же, как в случае уксусной кислоты: зависимость вязкости от температуры передается прямой линией, не имеющей переломов. Таким образом на графи-

ках этого типа отсутствуют признаки, указывающие на изменение структуры жидкого расплава в процессе его нагревания.

Итак, обработка результатов измерения вязкости монохлоруксусной кислоты по методу Славянского — Ирани позволила нам, во-первых, обнаружить, что в жидком расплаве этой кислоты при температурах 50,5° С (т. пл. γ-модификации) и 56,6° С (т. пл. β-модификации) имеют место незакономерные изменения вязкости с температурой (рис. 3, 4, 5). Они могут быть связаны с полиморфными превращениями в жидком состоянии.

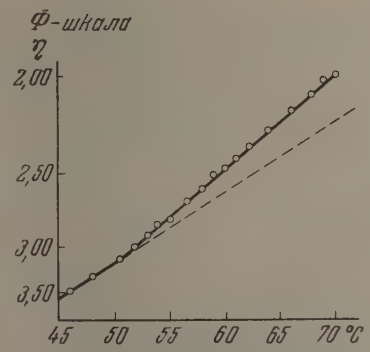


Рис. 5. Вязкость монохлоруксусной кислоты. Стандарт—н.пропанол

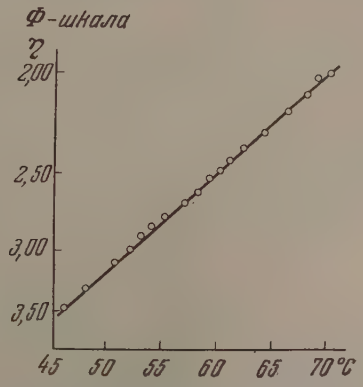


Рис. 6. Вязкость монохроуксусной кислоты. Стандарт—н.бутанол

Интересно, однако, отметить, что ни в одном случае для монохлоруксусной кислоты не было получено такого графика с Ф-шкалой, на котором бы сразу отразились оба полиморфных превращения. При аналогичном исследовании полиморфизма салола в жидком состоянии В. Т.Славянским [2] на графике с Ф-шкалой был получен тоже только один излом, тогда как их должно быть, как нам кажется, два в соответствии с тем, что салол (так же как и монохлоруксусная кислота) обладает тремя монотропно-полиморфными модификациями, В. Т. Славянский обходит этот факт молчанием.

Только путем построения графиков с Ф-шкалой по многим стандартам нам удалось обнаружить оба полиморфных превращения в жидкой монохлоруксусной кислоте, соответствующих модификационным превращениями $\gamma \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$.

Обработка результатов измерения вязкости монохлоруксусной кислоты по методу Славянского — Ирани показала нам также, что при построении Ф-шкалы по некоторым стандартам полиморфные превращения не получают своего отражения (третий тип графиков с Ф-шкалой). Таким образом при использовании метода Славянского для обнаружения полиморфных превращений в жидкостях возникает вопрос о выборе подходящего стандарта для построения Ф-шкалы. Очевидно, что должны быть сформулированы какие-то новые дополнительные требования, которым должно удовлетворять стандартное вещество в методе Славянского. Для этого необходимо дальнейшее изучение вязкости полиморфных веществ.

ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное определение плотности и вязкости монохлоруксусной кислоты в жидком и переохлажденно-жидком состоянии при восемнадцати температурах, причем в таком интервале температур

(46—70° С), в котором лежат точки плавления всех трех монотропно-по лиморфных модификаций этой кислоты.

Установлено, что зависимость вязкости монохлоруксусной кислоты от температуры выражается плавной кривой, не имеющей никаких задержек или изгибов. Изменение плотности с температурой характеризуется непрерывной прямой линией.

2. Обработка результатов измерения вязкости, проведенных по способу Славянского — Ирани, позволила обнаружить два полиморфных превращения в жидкой монохлорукусусной кислоте, соответствующих превращению модификаций $\gamma \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$.

3. При построении графиков с Ф-шкалой для одного и того же полиморфного вещества по многим стандартам было найдено, что в некоторых случаях полиморфные превращения и не получают своего отражения на графике. Необходимо дальнейшее изучение вязкости полиморфных веществ с тем, чтобы можно было сформулировать дополнительные критерии, которым должно удовлетворять стандартное вещество в методе В. Т. Славянского для обнаружения полиморфных превращений в жидкостях.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
5.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Pushin a. I. V. Grebenscikov, Journ. Chem. Soc., **123**, 2717, 1923; **126**, 2942, 1924.
2. В. Т. Славянский, ДАН, 58, 1077, 1947; Журн. физ. химии, **27**, 1776, 195[illegible]
3. С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии, Изд-во АН УССР, Киев 1950; С. С. Уразовский и П. М. Четаев, Журн. физ. химии, **23**, 1421, 1949; **24**, 58, 63, 1950.
4. E. P. Yrany, Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 2106, 1938; **61**, 1734, 1939.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. X, стр. 75—83.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

I. СИСТЕМА In — Pb

Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан

Короррозионное поведение твердых металлических растворов определяется физико-химической природой сплавов и коррозионной среды.

Таммап [1] изучал в различных коррозионных средах состояние твердых металлических растворов в зависимости от концентрации компонентов и показал для многих сплавов, что коррозионные свойства располагаются на диаграммах потенциал — состав, состав — коррозионная стойкость в виде ломаной линии.

Л. Граф [2] исследовал структуру и состав поверхности сплава до и после коррозионного воздействия агрессивных сред, причем оказалось, что в зависимости от природы агрессивной среды поверхностный слой взятого для испытания твердого раствора Au — Cu в отношении 1 : 1 представляет после испытания решетку чистого золота или твердого раствора, сильно обогащенного золотом. Измененную структуру поверхности Граф назвал «коррозионной структурой».

На основании проведенных исследований В. В. Скорчеллетти [3] подтвердил, что граница коррозионной стойкости сплава возникает вследствие защитного действия в кристаллической решетке атомов стойкого металла.

Другие исследователи проверяли коррозионную стойкость многих твердых металлических растворов в различных агрессивных средах и не обнаружили во всех случаях границ коррозионной стойкости.

Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк [4] исследовали электродные потенциалы твердых растворов в различных средах. Значения потенциалов через длительные промежутки времени коррозионных испытаний довольно устойчивы, но они отражают слишком сложную картину. Особое значение при этом играет вопрос поляризации анодной и катодной составляющей сплава, почему нельзя предсказать по потенциалам компонентов величину электродного потенциала твердого раствора.

Целью данной работы было исследовать коррозионную стойкость твердых растворов металлов In—Pb в различных средах и на основании экспериментальных данных показать, что в легкоплавких In—Pb сплавах, обладающих оживленной диффузией при обычной температуре, могут обнаруживаться границы коррозионной стойкости.

В наших исследованиях мы сочетали определения скорости коррозии по потере в весе с изменениями значений потенциалов сплава в тех же средах при различных температурах и пытались выяснить влияние изменения состава поверхности на коррозионную стойкость сплавов и на величины их потенциалов.

Система In — Pb представляет ряд легкоплавких твердых растворов в интервале температур 156,4 — 327,4°С. Наиболее обоснованная диаграмма равновесия представлена В. С. Коганом и Б. Я. Пинесом [5], которые построили ее на основании изучения этой системы методом рентгеноструктурного анализа и измерения электросопротивления образцов в интервале температур от комнатной до температуры плавления и выше. На основании проведенных исследований они пришли к выводу, что в системе In — Pb при комнатной температуре имеются α-, β- и γ- фазы.

Впервые сплавы In — Pb изучали Н. С. Курнаков и Н. А. Пушин [6] методом термического анализа, затем Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный [7]. Выводом их исследований является утверждение, что индий со свинцом образуют изоморфную смесь во всех пропорциях.

Мейснер, Франц и Вестергоф [8] подтвердили их выводы. Дальнейшие работы внесли дополнения в диаграмму состояния. Н. В. Агеев и В. А. Агеева [9] рентгенографическим исследованием сплавов In - Pb обнаружили наличие двухфазовой

области между 20 и 40 ат. % Pb и затем свои выводы подтвердили термическим анализом.

Валентинер и Хаберштроу [10] рентгенографически обнаружили новую γ-фазу. Они указывают на образование химических соединений: In_3Pb_2 при 6,25 ат. % Pb и $In_{26}Pb_6$ при 18,75 ат. % Pb. Дальнейшие более детальные исследования системы In — Pb не подтвердили существования химических соединений.

Отлитые образцы легкоплавких In — Pb сплавов в равновесное состояние можно перевести в течение 10 дней при 25° С [9], т. е. отжиг их вследствие оживленной диффузии атомов происходит при комнатной температуре. В связи с этим изучение коррозионной стойкости, в свете теории Таммана, имеет большое значение. В литературе не приводятся данные коррозионной стойкости In — Pb сплавов, кроме испытания их в смазочном масле при 170 — 180°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы индия со свинцом готовились нами путем сплавления компонентов в вакууме (10^{-3}) для предохранения от окисления. Сплавление проводилось в специальном шарообразном сосудике (что позволяло хорошо перемешивать сплав) с боковым отростком в виде цилиндрика, куда наклоном выливался готовый сплав. Отжиг проводили под вакуумом на 30—35°С ниже температуры плавления сплава в течение 7 час.

Исследование коррозионной стойкости

Для коррозионных исследований мы выбрали в качестве агрессивных сред 1%-ной H_2SO_4, в которой индий растворяется, а свинец пассивируется, и 1% лимонную кислоту, которая хорошо растворяет свинец и плохо индий.

Коррозионная стойкость сплавов In—Pb и чистых металлов определялась обычным способом по потере веса сплава после коррозии. Как известно, весовой метод определения скорости коррозии зависит от материального баланса анодных и катодных процессов микроэлементов.

После коррозионных испытаний также производился анализ растворов.

В 1%-ной H_2SO_4 исследования велись при комнатной температуре. Результаты представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, наиболее коррозионно стойкими являются сплавы с малым содержанием индия. Резкое уменьшение потери веса сплавов в 1%-ной H_2SO_4, т. е. граница коррозионной стойкости, наблюдается у сплавов с содержанием 50,0 ат. % In и ниже.

Анализ растворов после коррозионных испытаний произведен на содержание в них In. В таблице приведены данные анализа и весовых показателей коррозии в г/м² час.

Состав сплавов в ат. %		Потеря веса в $\frac{г}{м^2 час}$	Результаты анализа в $\frac{г}{м^2 час}$
Pb	In		
0	100	0,34	0,29
13,0	87,0	0,28	0,23
25,0	75,0	0,33	0,29
30,6	69,4	0,29	0,25
39,8	60,2	0,30	0,26
49,8	50,2	0,31	0,30
59,8	40,2	0,13	0,13
74,9	25,1	0,086	0,14
85,0	15,0	0,038	0,04
100	0	—	—

Исследования в 1% лимонной кислоте велись нами при двух температурах 16° и 50° С. Методика исследования оставалась та же.

На рис. 2 изображены данные по потере веса сплавов в зависимости от состава сплава при 16° С.

Из этого рисунка видно, что наиболее коррозионно-стойкими являются сплавы с содержанием индия выше 25,0 ат. %, причем значения потерь веса у них очень близки друг к другу. Около 25,0 ат. % In мы наблюдаем на кривой резкий перегиб — границу коррозионной стойкости сплава.

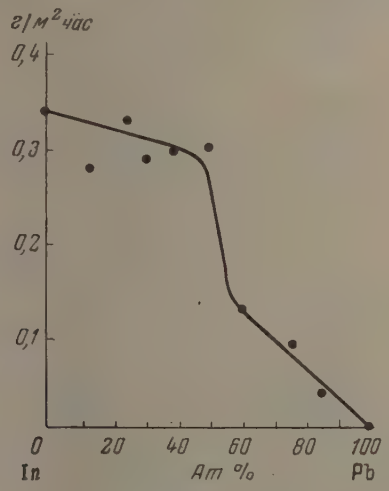


Рис. 1. Зависимость потери веса от состава в H_2SO_4

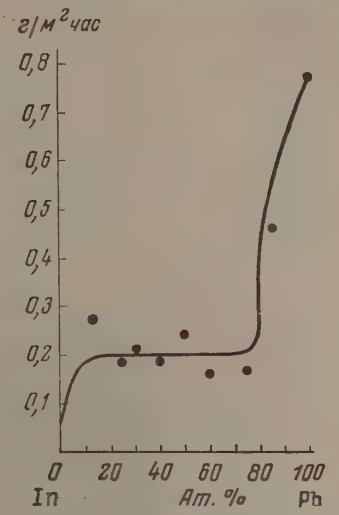


Рис. 2. Зависимость потери веса от состава в лимонной кислоте при 16° С

Испытания при 50° С велись нами в термостате, где поддерживалась постоянная температура с точностью до 0,1°С.

Данные этих испытаний приведены на рис. 3, из которого следует, что на диаграмме состав — коррозионная стойкость не обнаруживается границы коррозионной стойкости.

Потенциалы корродирующих металлов

Хотя потенциалы корродирующих металлов не являются фактором, по которому можно судить о скорости коррозионного процесса, их знание необходимо для суждения о коррозионном поведении металлов и сплавов во времени. Измерение потенциалов корродирующих сплавов и чистых металлов в 1%-ной H_2SO_4 проводилось компенсационным методом с каломельным электродом через определенные промежутки времени на потенциометре типа ППТВ-1. На основании полученных данных были построены кривые потенциал — время для каждого сплава (рис. 4).

Зависимость установившихся потенциалов сплавов от состава показана на рис. 5.

Из этого рисунка следует, что при 50,0 ат. % In наблюдается на кривой резкий перегиб, соответствующий границе коррозионной стойкости, определенной нами при исследованиях коррозионной стойкости по потере веса сплавов.

На рис. 6 мы приводим кривые потенциал—время для In—Pb сплавов, исследованных в 1% лимонной кислоте при 50° С. Зависимость установившихся потенциалов сплавов в 1% лимонной кислоте при 50° С от состава сплава представлена на рис. 7.

Из рис. 7 следует, что при 50 ат.% Pb на диаграмме состав — потенциал отчетливо наблюдается резкий перегиб кривой. Подобный вид имеет на диаграмме состав — потенциал кривая для In—Pb сплавов в 1%-ном растворе лимонной кислоты при 16° С.

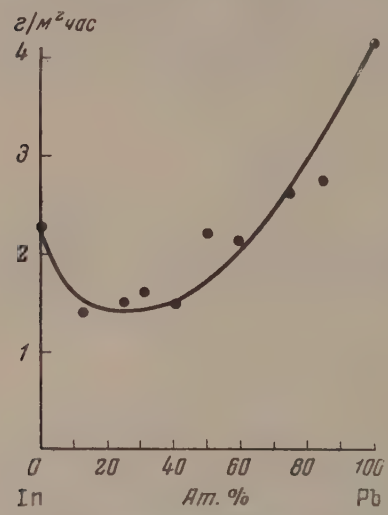


Рис. 3. Зависимость потери веса от состава в лимонной кислоте при 50° С

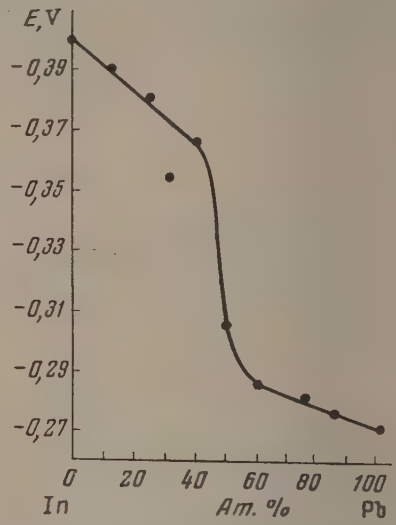


Рис. 5. Зависимость установившегося потенциала от состава в H_2SO_4

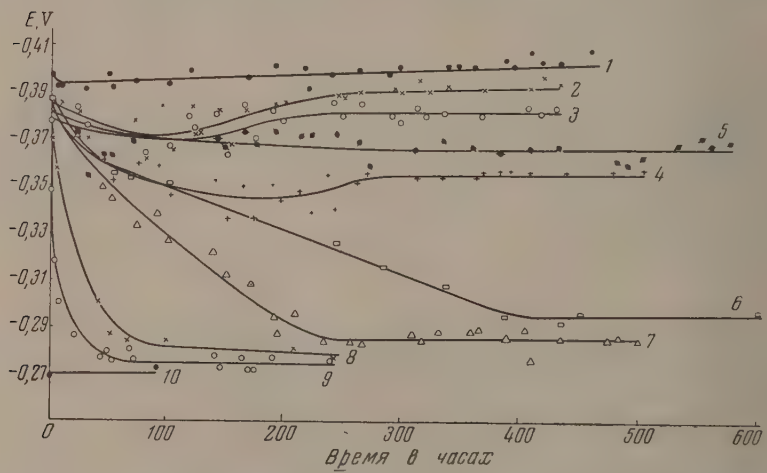


Рис. 4. Кривые потенциал — время в серной кислоте. *1* — индий; сплавы: *2*—13,0 ат. % Pb и 87 ат. % In; *3* — 25,0 ат. % Pb и 75 ат.% In; *4* — 30,6 ат. % Pb и 69,4 ат. % In; *5* — 39,8 ат. % Pb и 60,2 ат.% In; *6* — 49,8 ат. % Pb и 50,2 ат. % In; *7* —59,8 ат. %Pb и 40,2 ат.% In; *8*—74,9 ат. % Pb и 25,1 ат.% In; *9*—85,0 ат.% Pb и 15,0 ат. % In; *10*—свинец

Измерение микротвердости сплавов

Коррозионная стойкость сплавов зависит в большой мере от состояния их поверхности. Метод измерения микротвердости применен нами для исследования твердости поверхностных слоев металла до и после корро-

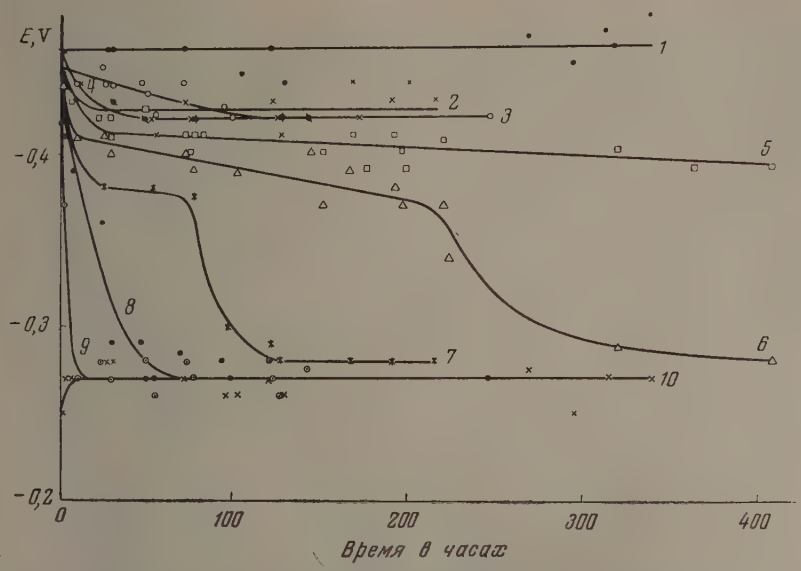


Рис. 6. Кривые потенциал — время в лимонной кислоте при 50°С. *1* — индий; сплавы: *2* — 13,0 ат.% Pb и 87,0 ат.% In; *3*—25,0 ат. % Pb и 75,0 ат. % In; *4*—30,6 ат. % Pb и 69,4 ат. % In; *5*—39,8 ат. % Pb и 60,2 ат. % In; *6* — 49,8 ат. % Pb и 50,2 ат. % In; *7* — 59,8 ат. % Pb и 40,2 ат. % In; *8* — 74,9 ат. % Pb и 25,1 ат. % In; *9* — 85,0 ат. % Pb и 15,0 ат. % In; *10* — свинец

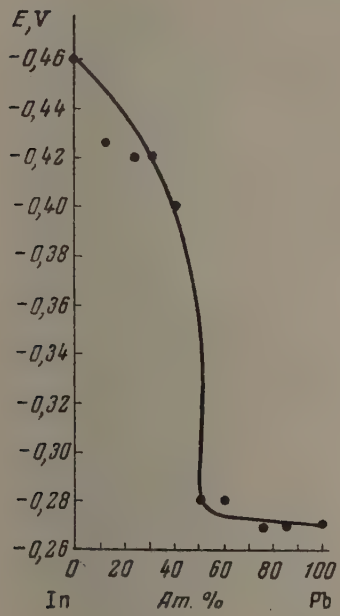


Рис. 7

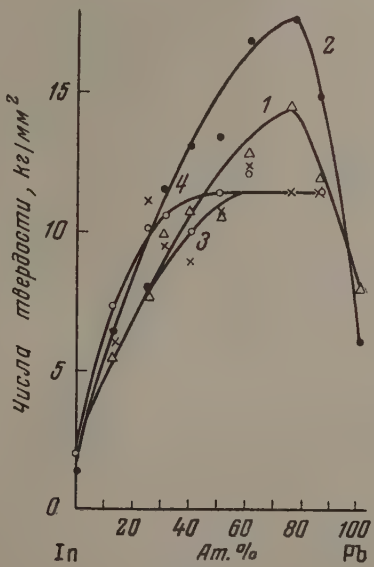


Рис. 8

Рис.7.Зависимость установившегося потенциала от состава в лимонной кислоте при 50°С

Рис. 8. Зависимость микротвердости от состава и травления; кривые: *1* — нагрузка 2 г; *2* — нагрузка 10 г, образцы 1,2 до травления; *3* — нагрузка 2 г; *4* — нагрузка 10 г; образцы 3,4 после травления за 6 час.

зии. Измерения проводились на приборе ПМТ-3, основанном на измерении диагонали отпечатка, полученного путем вдавливания в исследуемую поверхность алмазного наконечника. Измерением микротвердости при различных нагрузках можно определить глубину вдавливания наконечника, а в связи с этим и глубину поверхностного разрыхленного слоя, который существенно отличается по свойствам от свойств глубинных слоев сплава.

Образцы для исследования готовились путем среза тонкого слоя при помощи микротома. Измерения велись при нагрузках 0,5; 1,2; 5 и 10 г. При нагрузках, больших чем 10 г., наблюдается сильная деформация поверхности. Для каждой нагрузки производилось пять уколов и взято среднее значение величин микротвердости.

Наибольшей твердостью обладают сплавы, содержащие 75,0 ат. % Pb.

Для того чтобы показать, какие изменения происходят в поверхностной зоне металлов и сплавов под влиянием агрессивной среды, мы измерили микротвердость их после травления. Агрессивной средой служила 1%-ная H_2SO_4, время травления мы брали 6 и 12 час.

На рис. 8 мы приводим в качестве примера кривые зависимости микротвердости от состава для нетравленых образцов и образцов, травленных 6 час., при нагрузках 2 и 10 г.

В сплавах с малым содержанием свинца (до 30 ат. %) микротвердость увеличивается с увеличением времени травления, в сплавах с содержанием свинца от 30 ат. % и больше микротвердость с увеличением времени травления уменьшается. Нужно отметить, что при нагрузках 0,5 и 1 г трудно получить воспроизводимые числа микротвердости и не наблюдается строгой закономерности зависимости миркотвердости от травления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По характеру кривых на диаграммах состав — коррозионные свойства мы определяли границы коррозионной стойкости твердых металлических растворов. Начиная с момента соприкосновения твердого раствора металлов с раствором, атомы нестойкого компонента начинают переходить в раствор. С течением времени анодная составляющая твердого раствора металлов постепенно уменьшается, а катодная — увеличивается в том случае, если не наблюдается процесса анодного пассивирования.

Остающиеся атомы стойкого компонента создают барьер на поверхности сплава, который защищает атомы нестойкого компонента от проникновения к ним раствора. Такой процесс возможен в твердых растворах металлов, обладающих малой скоростью диффузии атомов при комнатной температуре.

Легкоплавкие твердые растворы In—Pb обладают оживленной диффузией при 25° С. К тому же вследствие коррозионного воздействия агрессивной среды кристаллы на поверхности металла разрушаются, что создает условия для еще более оживленной диффузии атомов в этом слое.

По теории Таммана, при условии оживленной диффузии, границы коррозионной стойкости на диаграмме состав — коррозионная стойкость не должны обнаруживаться. Как показывают экспериментальные данные в 1%-ном растворе H_2SO_4 и 1%-ном растворе лимонной кислоты обнаруживаются резкие границы коррозионной стойкости на диаграмме состав—коррозионная стойкость. Обнаруженный эксприментальный факт не согласуется с одним из теоретических положений, предложенным Тамманом, для объяснения возникновения границ коррозионной стойкости.

Граница коррозионной стойкости In—Pb сплавов в 1%-ном растворе H_2SO_4, установленная по весовым показателям коррозии, обнаруживается на диаграмме состав — коррозионная стойкость при содержании коррозионно-нестойкого в данной среде индия около 50 ат%, т. е. в сплавах

с кристаллической решеткой свинца (атомный радиус Pb равен 1,747 Å и In равен 1,569Å).

Как видно из рис. 1, граница коррозионной стойкости обусловливается, вероятно, защитным барьером из атомов твердого раствора богатого свинцом. При содержании In больше 50 ат%, т. е. в сплавах с решеткой индия, происходит растворение индия, а часть оставшихся на гранях кристаллической решетки атомов свинца отваливается в раствор. Анализ раствора после коррозии в нем In—Pb сплава показал для сплавов, содержащих индия больше 50 ат. %, присутствие большого количества индия и небольшого количества свинца, для сплавов, содержащих индия меньше 50 ат%, обнаружено резкое уменьшение содержания индия и отсутствие свинца. Последнее говорит о том, что свинцово-индиевый сплав с малым содержанием индия почти не корродирует в 1%-ном растворе H_2SO_4.

Таким образом коррозионная стойкость легкоплавких In-Pb сплавов показывает, что, несмотря на оживленную диффузию атомов компонентов, устанавливается граница коррозионной стойкости. Это возможно в том случае, когда в поверхностном слое сплава на границе с коррозионной средой скорость коррозии будет превышать скорость диффузии атомов или скорость диффузии атомов свинца в поверхностном слое будет превышать скорость диффузии атомов индия.

При погружении образцов твердых растворов металлов In—Pb в 1%-ный раствор H_2SO_4 определялись потенциалы корродирующих сплавов. Потенциалы корродирующих поверхностей твердых растворов металлов представляют максимально возможный для данного случая ток микроэлементов. Значение потенциалов корродирующих сплавов в данной среде дает возможность судить о кинетике электродных процессов.

На основании приведенных измерений In—Pb сплавов в 1%-ной H_2SO_4 построены кривые потенциал — время (рис. 4), где через некоторое время кривые потенциалов коррозии приходят к постоянному значению.

Как видно из рис. 4, добавление свинца к индию медленно смещает потенциал в положительную сторону. Кривая значений потенциалов сплавов в зависимости от состава на диаграмме сплава состав—потенциал обнаруживает резкий скачок при 50 ат. % In и ниже, что также показывает на образование защитного барьера из атомов твердого раствора, богатого свинцом, или атомов свинца на поверхности сплава. Таким образом в 1%-ном растворе H_2SO_4 изменения значений скорости коррозии в зависимости от состава сплава, определенных по потере веса, совпадают с изменениями значений потенциалов корродирующих сплавов, определенных в тех же условиях.

Изменение величин микротвердости металлов и сплавов в результате травления в 1%-ном растворе H_2SO_4 может происходить за счет изменения состава сплава на поверхности и за счет разрушения кристаллической решетки.

Сравнивая данные, полученные при измерении микротвердости нетравленых и травленых образцов, можно полагать, что увеличение микротвердости с течением времени травления у сплавов, содержащих свинца до 30 ат. %, несмотря на разрушение кристаллической решетки сплава, можно отнести за счет образования на поверхности сплава, более богатого свинцом. Как известно, сплавы, более богатые свинцом, имеют большую твердость. Образование богатого свинцом сплава, вероятно, могло бы произойти вследствие перегруппировки атомов за счет оживленной диффузии в поверхностном слое.

Как видно из рис. 8, в сплавах с содержанием свинца до 50 ат. %, после травления в 1%-ном растворе H_2SO_4 в течение 6 час., с изменением состава наблюдается увеличение твердости.

В сплавах с большим содержанием свинца состав поверхности сплава при травлении будет мало изменяться, а уменьшение твердости может

происходить за счет разрушения кристаллической решетки сплава в агрессивной среде.

После травления в 1%-ной H_2SO_4 сплавов с содержанием свинца выше 50,0 ат. % с изменением состава микротвердость не изменяется, что указывает на однородность поверхностного слоя (рис. 8).

Глубина разрыхленного слоя на поверхности сплава до травления, доходящая до 5 μ, после травления увеличивается до 8 μ.

Граница коррозионной стойкости In—Pb сплавов в 1%-ном растворе лимонной кислоты при 16°С, установленная по весовым показателям коррозии, обнаруживается на диаграмме состав—коррозионная стойкость при содержании в сплаве свинца 75,0 ат. % и ниже. Только при содержании в сплаве свинца больше 75,0 ат.% происходит растворение сплава, причем после растворения свинца часть оставшихся на поверхности атомов индия, вероятнее всего, отваливается и растворяется в лимонной кислоте. Кривая на диаграмме состав—потенциал при этих условиях имеет резкий скачок также при 75 ат. % свинца.

При большом содержании индия в поверхностном слое сплава защитный барьер, предохраняющий сплав от растворения, вероятно, образуется за счет атомов более стойкого компонента индия (рис. 2).

В этом же растворе исследования In—Pb сплавов произведены при 50° С. С повышением температуры скорость диффузии атомов в твердом растворе металлов возрастает, одновременно увеличивается скорость коррозии. Увеличение скорости этих процессов привело к тому, что кривая на диаграмме состав—коррозионная стойкость не обнаруживает границы коррозионной стойкости. Это возможно в том случае, когда в поверхностном слое сплава на границе с коррозионной средой скорость диффузии атомов будет превышать скорость коррозии, или скорость диффузии атомов свинца в поверхностном слое будет превышать скорость диффузии атомов индия.

Кривая на диаграмме состав — потенциал при 50° С имеет резкий скачок потенциала при содержании свинца меньше 50 ат. %, т. е. с увеличением температуры коррозионных испытаний от 16 до 50°С на диаграмме состав—потенциал скачок потенциала сдвигается от 25 ат. % стойкого индия до 50,0 ат. % In. Наиболее вероятное объяснение возникновения резкого скачка потенциалов, при отсутствии границы коррозионной стойкости, можно отнести за счет поляризации анодных составляющих микроэлементов.

Сопоставляя данные скорости коррозии с потенциалом корродирующих сплавов, видно, что для коррозионных испытаний при 50° С отсутствует связь между скоростью коррозии определенной по весовым показателям коррозии и потенциалом корродирующего сплава.

ВЫВОДЫ

1. Исследована коррозионная стойкость твердых растворов In—Pb в 1%-ной H_2SO_4 при температуре 16° С и в 1%-ной лимонной кислоте при температуре 16 и 50° С.

Для легкоплавких твердых растворов металлов In—Pb, обладающих оживленной диффузией атомов при комнатной температуре, обнаруживаются границы коррозионной стойкости, что не согласуется с положениями теории Таммана, которые предусматривают возникновение границ коррозионной стойкости при отсутствии оживленной диффузии атомов в сплавах.

2. Граница коррозионной стойкости для In—Pb сплавов в 1%-ном растворе H_2SO_4 на диаграмме состав—коррозионная стойкость, определяемая по весовым показателям коррозии, обнаруживается при содержании индия около 50 ат. % за счет образования защитного барьера, вероятно, из сплава богатого свинцом. На диаграмме состав — потенциал обнаруживается резкий перегиб кривой от потенциала индия до потенциала сплава, богатого свинцом, при содержании индия около 50 ат. %.

3. Граница коррозионной стойкости для In—Pb сплавов в 1%-ном растворе лимонной кислоты при 16° С обнаруживается на диаграмме состав—коррозионная стойкость по весовым показателям коррозии при содержании свинца около 75 ат. % за счет образования защитного барьера, вероятно, из атомов индия. На диаграмме состав — потенциал обнаруживается резкий перегиб кривой от потенциала индия до потенциала свинца при содержании свинца около 75 ат. %.

4. Граница коррозионной стойкости для In—Pb сплавов в 1%-ном растворе лимонной кислоты при 50° С на диаграмме состав — коррозионная стойкость, определяемая по весовым показателям коррозии, не обнаруживается. На диаграмме состав—потенциалы обнаруживается резкий перегиб кривой при содержании свинца около 50 ат. %, повидимому, за счет поляризации анодных составляющих микроэлементов.

5. При измерении микротвердости сплавов с содержанием свинца до 50 ат. % после травления в 1%-ной H_2SO_4 в течение 6 час. с изменением состава наблюдается увеличение микротвердости. Для сплавов, содержащих свинца выше 50 ат. %, с изменением состава твердость не изменяется, что указывает на однородность поверхностного слоя сплавов после травления. Глубина разрыхленного слоя на поверхности сплава до травления, доходящая до 5 μ, после травления увеличивается до 8 μ.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
9.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tammann, Zf. anorg. allgem. Chem., 107, 1—289, 1919.
2. Л. Граф, Вестник науки и техники, № 5, 12, 1933.
3. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шултин, Химическое разрушение металлов, ОНТИ, 1934, стр. 41.
4. Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, Изв. АН СССР ОХН, № 1, 3, 1944.
5. В. С. Коган и Б. Я. Пинес, ДАН, 87, 771, 967, 1952.
6. Н. С. Курнаков и Н. А. Пушин, ЖРФ-ХО, 38, 1146, 1906.
7. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, ГОНТИ, т. II, стр. 106, 1939.
8. W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. d. Phys. 13, 505, 1932.
9. Н. В. Агеев, В. А. Агеева, Journ. Inst. Met., 2, 311, 1936.
10. S. Valentiner, A. Haberstrou, Zs. f. Phys., 110, 727, 1938.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

П. А. Акишин, В. М. Татевский, Н. Г. Рамбиди, Н. Н. Мезенцова и Р. Я. Левина

В настоящей статье приводятся спектры комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов, имеющих двойную связь в цикле или в боковой цепи: циклопентена, 1-метилциклопентена-1, 1-этилциклопентена-1, 1-этилциклопентена-2, 1-пропилциклопентена-1, 1-бутилциклопентена-1, метиленциклопентана и аллилциклопентана.

Спектры некоторых из этих углеводородов — циклопентена, 1-метил-, 1-этил- и 1-пропилциклопентена-1 приводились ранее в литературе [1—3]. Однако в указанных работах имеются данные только по частотам колебаний с визуальной качественной оценкой почернения полос. Спектры комбинационного рассеяния остальных четырех углеводородов в литературе отсутствуют.

В нашей работе для всех исследованных соединений при помощи точной фотометрической методики получены данные по интенсивностям полос, выраженные в единой объективной шкале, что позволяет использовать их для целей количественного молекулярного анализа смесей углеводородов. Спектр винилциклопентана не приводится, поскольку полученные нами данные по частотам и фотометрически измеренным интенсивностям хорошо сходятся с опубликованными ранее [4].

Спектры комбинационного рассеяния сняты на трехпризменном стеклянном спектрографе с линейной дисперсией 0,017 мм/см$^{-1}$ в области 22938—20336 см$^{-1}$, с шириной щели, соответствующей 6 см$^{-1}$ на спектре. Спектры возбуждались линией Hg 22938 см$^{-1}$ (фильтр с KNO_3), имеющей в применяемых нами лампах, полуширину 0,5—1 см$^{-1}$. Для измерения интенсивностей линий комбинационного рассеяния в единой объективной шкале использована методика внутреннего эталона (присадок). Интенсивности выражены в шкале, в которой дифференциальная интенсивность линии ω 801 см$^{-1}$ циклогексана принята равной 250 ед./ моль см$^{-1}$ на спектре. Спектры с марками почернения фотометрировались на регистрирующем микрофотометре. Аппаратура, материалы, методики работы и расчета интенсивностей подробно описаны ранее в работах лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ [5, 6].

Спектры комбинационного рассеяния изученных углеводородов приведены в табл. 1, в которой в скобках рядом с частотами приведены дифференциальные интенсивности в единицах указанной выше шкалы. Данные по частотам и интенсивностям представляют собой средние, полученные из нескольких измерений на разных пластинках. Для характеристики линий используются следующие обозначения: ш — широкая, д — диффузная (размытая), дв — двойная линия (близкий дублет), ф — линия на фоне. Важнейшие константы углеводородов приведены перед их спектрами.

Как уже указывалось, полные спектры комбинационного рассеяния непредельных циклических углеводородов, полученные в настоящей работе, могут быть использованы для количественного молекулярного анализа смесей этих углеводородов или продуктов их контактных превращений.

Таблица 1

Спектры комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов

Циклопентен*: т. кип. 43,2° (743 мм); $n_D^{20°}$ 1,4221; $d_4^{20°}$ 0,7708; MR_D 22,45; C_5H_8; вычислено: MR_D22,62. Δν: 387(35); 608(0); 696 (0, д); 772 (0, д); 898 (107); 938 (15); 964(60); 1024(20); 1082 (25); 1105(120); 1183(5); 1204(25); 1296(35); 1442(78): 1466(30); 1611(125); 2859(200); 2876(50); 2916(180, ш); 2954(180); 3066(100);

1-метилциклопентен-1: т. кип. 74,3—74,4° (747 мм); $n_D^{20°}$ 1,4326; $d_4^{20°}$ 0,7765; MR_D 27,47; C_6H_{10}; вычислено: MR_D 27,24 [7]. Δν: 330(20); 432(18); 578(30); 648(15, д); 790(12); 822(15, д); 854(17, д); 880(40); 930(15); 967(10); 1009(30) 1026(20); 1078(50, ш); 1133(15); 1147(80); 1165(15); 1187(20); 1204(30); 1261(15); 1270(30) 1298(15); 1334(30); 1371(25); 1445(85); 1465(30); 1657(130); 2857(180); 2875(0); 2896(100); 2923(270); 2940(100); 2961(150);

1-этилциклопентен-1: т. кип. 106° (760 мм); $n_D^{20°}$ 1,4444; $d_4^{20°}$ 0,8015; MR_D 31,89; C_7H_{12}; вычислено: MR_D 31,86 [7]. Δν: 170(10); 218(10);304(15, д); 357(10,д); 403(18); 435(9, д); 457(8); 486(10); 592(12, д); 646(6, д); 676(0); 822(10); 862(35); 886(30); 903(32); 943(14); 956(14); 976(10); 1027(30); 1050(8); 1065(25); 1079(25); 1133(16); 1152(11); 1170(3); 1204(20); 1234(7); 1267(4); 1296(5); 1310(5); 1325(5); 1443(110); 1474(30); 1653 (121); 1684(15); 2827(0); 2854(210); 2904(240); 2942(200); 2961(180);

1-этилциклопентен-2: т. кип. 96,7 — 96,8° (750 мм); n_D^{20} 1,4319; d_4^{20} 0,7835; MR_D 31,82; C_7H_{12}; вычислено: MR_D 31,85 [8]. Δν: 304(10, д); 335(10, д); 397(25); 475(20); 489(15); 595(5); 720(5); 787(10); 854(25); 912(50); 935(26); 965(10); 1013(23); 1057(30); 1094(68); 1120(50); 1170(15); 1204(10); 1250(10); 1283(15); 1315(15); 1354(16); 1445(70); 1460(30); 1617(124); 2860(168); 2880(180); 2916(193); 2942(234); 2965(180); 3017(70);

1-пропилциклопентен-1: т. кип. 129,5—130°(752 мм); n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,7959; MR_D 36,71; C_8H_{14}; вычислено: MR_D 36,47 [7]. Δν: 330(10); 350(13); 376(10) 402(3); 440(4, д); 480(7, д); 593(0); 671(0); 854(26); 893(60); 912(10); 951(22); 1028(38, д) 1076(17); 1091(18); 1134(16); 1154(17); 1202(33); 1219(10); 1263(10); 1296(27); 1332(11); 1443(110); 1468(30); 1653(115); 1678(15); 2854(180); 2876(215); 2910(230); 2941(215); 2961(200);

1-бутилциклопентен-1*: т. кип. 154,5° (750 мм); n_D^{20} 1,4489; d_4^{20} 0,8065 MR_D 41,26; C_9H_{16}; вычислено: MR_D 41,09. Δν: 293(10); 308(19); 335(13); 348(9); 373(5); 397(5); 432(9, д); 502(4, д); 595(5, д); 825(15); 847(10); 868(23); 898(55); 930(20); 953(20); 1000(10); 1026(25); 1050(15); 1082(15); 1104(40); 1133(38); 1152(36); 1170(10); 1200(33); 1234(10); 1260(10); 1299(34); 1337(20); 1354(10); 1440(120); 1470(30); 1650(115); 1678(20); 2852(192); 2877(219); 2916(262); 2944(212); 2961(184);

---

* Циклопентен и 1-бутилциклопентен-1 предоставлены нам Л. М. Розенберг, которой выражаем благодарность.

Таблица 1 (*продолжение*)

Метиленциклопентан: т. кип. 73—73,2° (750 мм); n_D^{20} 1,4342; d_4^{20} 0,7803; MR_D 27,40; C_6H_{10}; вычислено: MR_D 27,24 [7]. Δν: 317(5); 367(30); 417(9); 575(25); 676(12); 769(20); 822(8); 846(20); 879(20); 897(75); 974(0); 990(20); 1122(20); 1071(0); 1105(10); 1152(10); 1196(0); 1219(15); 1245(5); 1269(8); 1408(50); 1437(25); 1453(25); 1474(10); 1657(120); 1678(10); 2850(110); 2877(165); 2892(180); 2916(155); 2962(230); 2985(160); 3078(65);

Аллилциклопентан: т. кип. 124—124,5° (756 мм); n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,7912; MR_D 36,61; C_7H_{12}; вычислено: MR_D 36,47 [7]. Δν: 352(18); 397(10); 447(10); 530(0, д); 656(10); 833(10); 888(40); 908(17); 945(10); 970(10) 992(15); 1019(15); 1040(10); 1065(5); 1091(20); 1170(10); 1227(20); 1269(8); 1296(60); 1328(5); 1352(15); 1414(43); 1448(53); 1474(10); 1641(120); 2864 + 2876(230, дв); 2908(100); 2923(100); 2946+2961 (240, дв); 1003(100); 3082(50).

Так, в серии наших работ [7—9] при помощи метода комбинационного рассеяния света была изучена контактная изомеризация непредельных пятичленных циклических углеводородов с двойной связью в цикле или в боковой цепи, протекающая с перемещением двойной связи.

Благодаря использованию строгих фотометрических приемов и единой объективной шкалы для измерения интенсивностей в работе получены данные, свидетельствующие о постоянстве интенсивности линий (полос) ряда характеристических колебаний в спектрах непредельных пятичленных циклических углеводородов. Наиболее важными структурными элементами у изученных углеводородов являются: связь C=C и пятичленный цикл (насыщенный или ненасыщенный), имеющий боковую цепь.

Рассмотрение литературных данных [1—4] по спектрам алкилциклопентенов и алкенилциклопентанов и данных, полученных в настоящей работе, свидетельствует о том, что различному положению C=C связи в молекуле соответствуют частоты в области 1600—1680 $см^{-1}$, довольно устойчиво сохраняющиеся для каждого структурного типа.

Так, 1-аклилциклопентены-1 имеют $\omega \sim 1655$ $см^{-1}$, а циклопентены с иным положением C=C связи по отношению к боковой цепи — более низкие значения частот $\omega \sim 1615$ $см^{-1}$, близкие к частоте C=C в циклопентене; винилциклопентан и аллилциклопентан — ω1641 $см^{-1}$, характерную для однозамещенных этиленов, а метиленциклопентан — ω1657 $см^{-1}$, характерную для несимметричных двухзамещенных этиленов. Интенсивность полосы валентного колебания C=C связи (на моль) оказывается постоянной независимо от строения углеводорода и равной 125—130 ед. указанной выше шкалы (подробнее см. нашу работу [10]).

Известно, что полносимметричному колебанию ν_s пятичленного цикла отвечает характеристическая частота колебания $\omega \sim 900$ $см^{-1}$ [11]. Это эмпирическое отнесение было также подтверждено приближенным расчетом частот колебаний пятичленных циклов [12]. Исходя из теории [13], можно ожидать, что интенсивность полосы $\omega \sim 900$ $см^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния пятичленных циклических углеводородов аналогичного строения будет сохраняться приблизительно постоянной. М. М. Сущинским [14] было показано, что интегральная интенсивность полосы ω 890 $см^{-1}$ в ряду от метилциклопентана до н.амилциклопентана имеет приблизительно постоянное значение, причем численно она меньше, чем у полосы 890 $см^{-1}$ циклопентана.

В табл. 2 приведены дифференциальные интенсивности полос полносимметричного колебания кольца у исследованных нами соединений.

Таблица 2

Интенсивность полос полносимметричных колебаний пятичленных циклов

Соединение	Схема строения	ν_s, см$^{-1}$	I^0_ω	ΣI^0_ω	δ, см$^{-1}$
Циклопентан		890	150	150	3,5
Метиленциклопентан		897	75	75	—
Винилциклопентан		890 908	50 28	78	—
Аллилциклопентан		888 908	40 17	57	3,5
В среднем на цикл			64		
Циклопентен		898	107	107	2,2
1-Метилциклопентен-1		880 905	40 29	69	2,2
1-Этилциклопентен-1		886 903	30 32	62	—
1-Пропилциклопентен-1		893 912	60 10	70	—
1-Бутилциклопентен-1		898	55	55	—
В среднем на цикл			70		

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно отметить следующее. Интенсивность полосы полносимметричного колебания циклов как насыщенного, так и ненасыщенного, при введении боковой цепи резко снижается, что, повидимому, связано с изменением их формы колебания. При этом, видимо, основное значение имеет взаимодействие с первым атомом заместителя, поскольку интенсивность полос полносимметричного колебания для обоих типов циклов не зависит от длины и строения боковой цепи. Однако намечается и существенное различие между алкилциклопентенами и алкенилциклопентанами. Отдельные измерения полуширины полос ν_s (шестой столбец табл. 2) показывает, что она имеет разные значения у насыщенного и ненасыщенного циклов: для насыщенного цикла 3,5 см$^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [14], а для ненасыщенного цикла $\sim$2,2 см$^{-1}$*. Следовательно, общая (интегральная) интенсивность полосы ν_s однозамещенного пятичленного цикла заметно снижается при наличии в цикле C=C связи.

В табл. 3 приведены частоты и интенсивности полос деформационного колебания в группе $=C\langle^{H}_{H}$ и валентных CH-колебаний в группах $=C\langle H$ и $=C\langle^{H}_{H}$. Значения интенсивностей этих полос в спектрах алкенилцикло-

* По нашим данным полуширина полосы ν_s цикла сохраняется постоянной и при наличии боковой цепи, независимо от ее длины. Заключение об увеличении полуширины полосы 890 см$^{-1}$ у однозамещенных циклопентана [14] с увеличением длины боковой цепи нам представляется ошибочным.

Таблица 3

Интенсивность характеристических полос СН-колебаний в спектрах алкенилциклопентанов

Соединение	ω	I^0_ω	ω	I^0_ω	ω	I^0_ω
Метиленциклопентан . . .	1408	50	—	—	3078	55
Винилциклопентан	1420	35	3003	100	3079	50
Аллилциклопентан	1414	43	2997	115	3082	50

пентанов при пересчете, учитывающем различие шкал интенсивности, практически сходятся с имеющимися в литературе данными [15] для соединений с открытой цепью, содержащих указанные группы. Следует отметить, что в спектрах алкилциклопентенов наблюдается полоса 1460—1470 $см^{-1}$ с постоянной интенсивностью, которую, очевидно, нужно отнести к деформационному колебанию CH_3-группы. В спектрах циклопентеновых углеводородов в области валентных СН-колебаний также имеются полосы с повторяющимися частотами и интенсивностями, отнесение которых, однако, встречает трудности.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные по частотам и фотометрически измеренным интенсивностям линий в спектрах комбинационного рассеяния циклопентена, 1-метилциклопентена-1, 1-этилциклопентена-1, 1-этилциклопентена-2, 1-пропилциклопентена-1, 1-бутилциклопентена-1, метиленциклопентана и аллилциклопентана.

2. Получены и обсуждены данные, свидетельствующие о постоянстве интенсивности линий ряда характеристических колебаний в спектрах комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Godchot, E. Canals, G. Cauquil, C. R. **196**, 780, 1933.
2. A. W. Reitz, Zs. f. phys. Chem., B. **33**, 179, 368, 1936.
3. E. Canals, M. Mousseron, L. Souche, P. Peyrot, Bull. soc. chim de France, **5**, 79, 1938.
4. А. Платэ, Р. Шафран, М. Батуев, Журн. общ. химии, **20**, 472, 1950.
5. Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 11, 149, 1948.
6. М. Д. Тиличеев, П. А. Акишин, Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Завод, лабор., **9**, 1080, 1948.
7. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова, П. А. Акишин, Вестн. МГУ, № 10, 109, 1949.
8. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова, П. А. Акишин, Вестн. МГУ, № 2, 87, 1952.
9. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова, П. А. Акишин, Журн. общ. химии, **23**, 562, 1953.
10. П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, **76**, 527, 1951.
11. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, М., 1952.
12. Н. М. Гопштейн, Журн. физ. химии, **22**, 3, 1948.
13. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, ГИТТЛ, 1949.
14. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физич., **17**, 608, 1953.
15. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физич., **11**, 456, 1947.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ Н.ДЕКАНА ПОСЛЕ ПРОХОЖДЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТАДИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль

Недавно нами было установлено [1], что в реакции окисления н.декана молекулярным кислородом, катализированной марганцовыми и кобальтовыми солями жирных кислот, введенный в систему катализатор претерпевает определенный цикл превращений. Вначале исходная соль двухвалентного металла переходит в промежуточную форму, обладающую окраской, характерной для трехвалентного состояния металла, и хорошо растворимую в декане. Затем интенсивно окрашенный (в темнобурый цвет в случае солей марганца и темнозеленый — в случае солей кобальта) раствор начинает светлеть, и катализатор выпадает в виде нерастворимого осадка. При этом в растворе не остается обнаруживаемых количеств катализатора.

В то же время на кинетических кривых накопления основных продуктов окисления: кислот, карбонильных соединений, спиртов и эфиров — не отмечается соответствующего резкого уменьшения скорости накопления этих продуктов. Не сказывается выпадение катализатора в осадок и на кинетике накопления перекисей. В случае катализированного окисления концентрация перекисей в системе значительно меньше, чем в случае некатализированного окисления.

Выпадение катализатора в осадок не приводит к заметному изменению концентрации перекисей, которая остается очень низкой и после завершения цикла превращений катализатора.

Однако полученные данные не позволяют решить вопрос, связана ли нечувствительность реакции к выпадению катализатора в осадок с тем, что катализатор продолжает действовать и в гетерогенном состоянии, или с тем, что согласно развиваемым одним из нас [2] представлениям в ходе начальной макроскопической стадии превращений катализатора образуется вторичный, не содержащий металла продукт (или сумма продуктов), поддерживающий дальнейшее протекание процесса окисления с повышенной скоростью.

Для решения этого вопроса нужно было иметь более детальные сведения о кинетике процесса окисления после прохождения начальной макроскопической стадии превращений катализатора. С этой целью и была поставлена настоящая работа.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ ОСАДКА КАТАЛИЗАТОРА

Выпадение катализатора в осадок значительно ухудшает контакт соединений, содержащих металл, с окисляемым углеводородом, однако не исключена возможность катализа по гетерогенному механизму. Поэтому, чтобы выяснить, принимает ли катализатор после выпадения в осадок какое-либо участие в реакции, представляло интерес посмотреть, как

скажется на кинетике окисления полное удаление катализатора. С этой целью нами были проведены опыты с удалением осадка катализатора из реагирующей системы.

Часть опытов была проведена в обычной окислительной ячейке, описанной в предыдущих работах авторов.

В определенный момент времени прекращалась подача кислорода, реакционная смесь извлекалась из сосуда и фильтровалась через пористый стеклянный фильтр № *4*, *4* после чего снова помещалась в окислительную ячейку и подвергалась дальнейшему окислению.

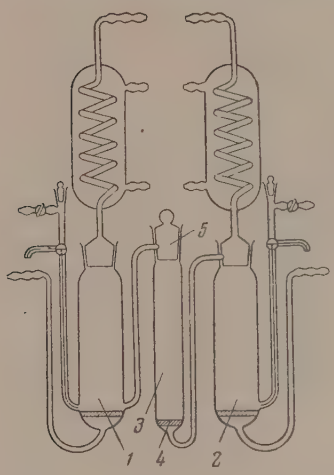


Рис. 1. «Тройной» сосуд для проведения катализированного окисления с удалением осадка катализатора в ходе реакции

Другая часть опытов была проведена в специально сконструированном тройном сосуде (рис. 1), состоящем из двух окислительных ячеек *1* и *2*, соединенных друг с другом через промежуточный сосуд *3*, в который впаян пористый стеклянный фильтр № *4*. *4*. Реакция начиналась в окислительной ячейке *1* и проводилась в ней до выпадения катализатора в осадок. Промежуточный сосуд и вторая ячейка в это время были отключены от первой ячейки путем поворота полого шлифа *5* с отверстием. В некоторый момент времени подача кислорода в ячейку *1* прекращалась, и она соединялась с ячейкой *2*. Одновременно с этим в ячейке *2* создавалось разрежение, в результате чего декан просасывался через промежуточный сосуд с фильтром в ячейку *2*. После этого поворотом полого шлифа *5* вторая ячейка отключалась от промежуточного сосуда, в нее подавалась струя кислорода и продолжался процесс окисления н.декана, отфильтрованного от осадка катализатора.

Анализ фильтрата, полученного при отделении осадка катализатора в тройном сосуде, показал, что в нем не остается обнаруживаемых количеств металла. Этим было доказано, что выпадение катализатора в осадок полностью проходит при температуре реакции и не связано с последующим охлаждением пробы. Кинетические кривые накопления продуктов окисления после удаления осадка, как будет показано ниже, имели одинаковый характер как в случае фильтрования на холоду, так и при фильтровании в тройном сосуде. Это устранило возможные предположения, что в ходе фильтрования мы удаляем не только гетерогенный осадок, выпавший при температуре реакции, но и дополнительное количество других компонентов системы, находящихся при температуре реакции в растворе и выпадающих в осадок или погибающих при охлаждении раствора.

На рис. 2—6 приведены кинетические кривые накопления спиртов, карбонильных соединений, кислот, эфиров и перекисей при 140° С в случае некатализированного окисления н-декана, окисления н-декана в присутствии стеарата кобальта без удаления осадка катализатора и с удалением осадка катализатора после протекания начальной инициирующей стадии.

В этих опытах окисление проводилось в обычной одинарной окислительной ячейке. Результаты опытов показывают, что удаление осадка катализатора после протекания начальной инициирующей стадии не сказывается на кинетике накопления спиртов карбонильных соединений, кислот и эфиров, по крайней мере, при не слишком больших глубинах

реакции. В то же время немедленно после удаления осадка, как видно на рис. 6, начинается резкое возрастание концентрации перекисей, которая вскоре достигает величины, характерной для некатализированной реакции.

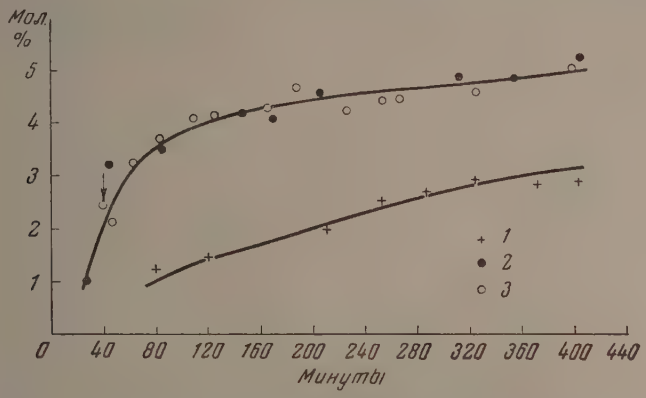


Рис. 2. Кинетика накопления спиртов в реакции окисления н.декана при 140° С: *1*—без катализатора; *2* — с 0,3 мол. % $Co(C_{17}H_{35}COO)_2$; *3* — то же с удалением катализатора после выпадения его в осадок. Фильтрование проведено на холоду. Стрелкой обозначено время удаления осадка

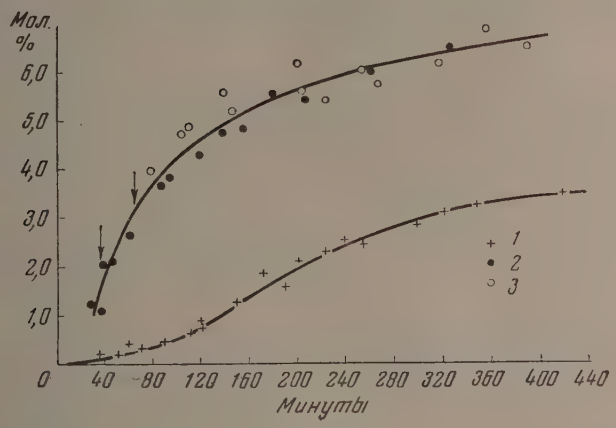


Рис. 3. Кинетика накопления карбонильных соединений в реакции окисления н.декана при 140° С: *1* — без катализатора; *2* — с 0,3 мол. % $Co(C_{17}H_{35}COO)_2$; *3* — то же с удалением катализатора после выпадения его в осадок

Аналогичные кривые для перекисей, карбонильных соединений и кислот, полученные нами для случая окисления н.декана в присутствии лауриновокислого марганца, приведены на рис. 7. Эти опыты проводились в тройном сосуде с фильтрованием осадка катализатора при температуре реакции. Результаты не отличаются от тех, которые были получены в случае фильтрования на холоду.

Таким образом создается впечатление, что после прохождения начальной инициирующей стадии присутствие осадка гетерогенного катализа-

тора оказывается ненужным для образования основных продуктов окисления. В то же время удаление осадка резко сказывается на содержании перекиси в системе.

Рассмотрим теперь, какую картину следует ожидать, исходя из общепринятых представлений о механизме процессов окисления и каталитического действия соединений металлов переменной валентности.

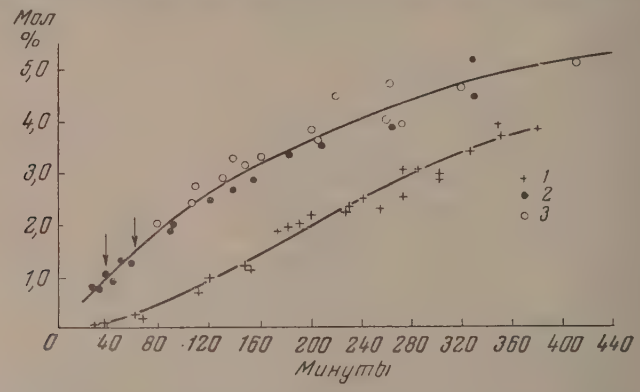


Рис. 4. Кинетика накопления кислот в реакции окисления н.декана при 140° С: *1*—без катализатора; *2*—с 0,3 мол. % Co $(C_{17}H_{35}COO)_2$; *3*—то же с удалением катализатора после выпадения его в осадок

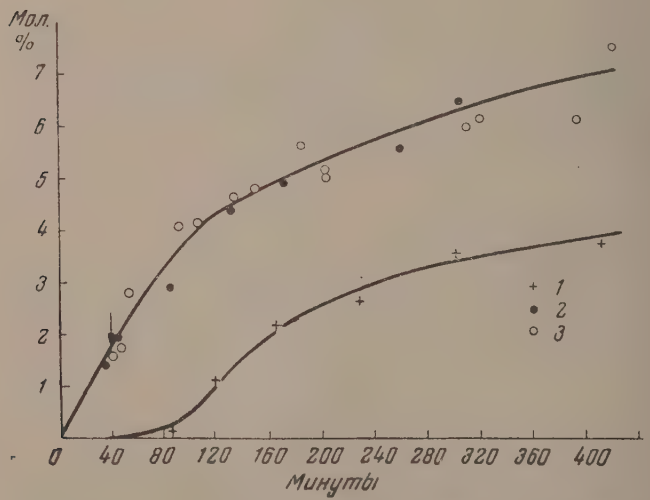


Рис. 5. Кинетика накопления эфиров в реакции окисления н.декана при 140° С: *1* —без катализатора; *2*—с 0,3 мол.% Co $(C_{17}H_{35}COO)_2$; *3* — то же с удалением катализатора после выпадения его в осадок

Согласно этим представлениям первичным продуктом окисления углеводородов являются гидроперекиси, образующиеся в результате цепной реакции. Остальные, более устойчивые продукты окисления являются продуктами дальнейшего превращения перекисей. Распад перекисей катализируется соединениями металлов переменной валентности. Можно было поэтому ожидать, что, даже после выпадения катализатора в осадок, он гетерогенно катализирует распад перекисей, в результате

чего стационарная концентрация гидроперекиси остается низкой. Удаление осадка катализатора из системы путем фильтрования значительно снижает скорость распада перекисей, что приводит к росту концентрации перекиси до нового, более высокого стационарного значения.

На рис. 8 приведены кинетические кривые распада перекисей, образовавшихся при некатализированном окислении н.декана без катализатора (*1*) и в присутствии осадка катализатора (*2*)*.

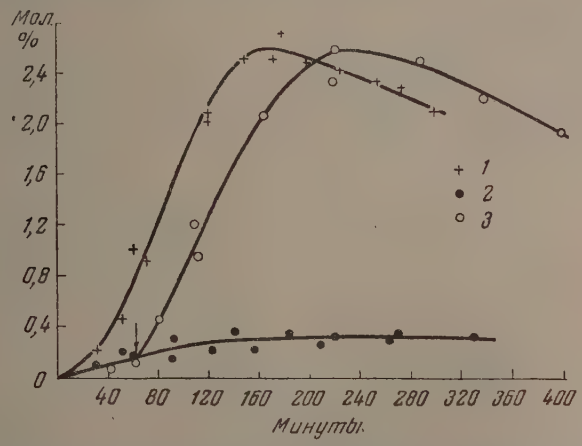


Рис. 6. Кинетика накопления перекисей в реакции окисления н.декана при 140° С: *1* — без катализатора, *2* — с 0,3 мол. % $Co(C_{17}H_{35}COO)_2$; *3* — то же с удалением катализатора после выпадения его в осадок

В соответствии с высказанными предположениями катализатор и в гетерогенном состоянии резко ускоряет распад перекисей. Из приведенной на том же рисунке анаморфозы *3* видно, что распад перекисей идет по закону первого порядка с константой скорости $k = 0{,}017$ мин$^{-1}$

Приведенные выше соображения дают возможность понять, почему в катализированной реакции концентрация перекисей оказывается низкой и почему после удаления осадка катализатора начинается нарастание концентрации перекисей до значений, характерных для некатализированного процесса.

Что касается скорости образования остальных продуктов окисления, то она определяется скоростью распада перекисей w, которая, в свою очередь, равна произведению константы скорости распада k на концентрацию перекисей $w = k$ [ROOH].

В катализированной реакции k велика, и поэтому, несмотря на низкую концентрацию перекисей, скорость их распада (и, следовательно, скорость образования устойчивых продуктов) может превышать ту же величину для некатализированного процесса. После удаления осадка катализатора константа скорости распада перекисей падает, но зато

* Опыты проводились следующим образом. Окисление н.декана прерывалось в некоторый момент времени путем прекращения подачи кислорода, окислительная ячейка вынималась из термостата, и декан продувался током азота, тщательно очищенного от следов кислорода. Затем ячейка снова погружалась в термостат и наблюдалась кинетика распада перекисей в токе азота. Осадок катализатора готовился в отдельной пробе. Катализированное окисление н.декана проводилось до окончания выпадения осадка катализатора, затем осадок центрифугировался, дважды промывался деканом взмучивался в 2 мл декана и в виде такой суспензии вводился в реакцию.

возрастает стационарная концентрация перекисей. Поэтому можно ожидать, что стационарные скорости окисления $w_{ст} = k\ [ROOH]_{ст}$ в системе с осадком катализатора, и в системе с удаленным катализатором через некоторое время сравняются. Однако, как видно из рис. 2, установление новой стационарной концентрации перекисей требует довольно значительного промежутка времени (~160 мин.). В течение этого времени скорость окисления в системе с удаленным осадком должна быть заметно меньше, чем скорость окисления в системе с осадком. На опыте этого, однако, не наблюдается.

Чтобы оценить, какого порядка должно быть смещение кинетических кривых для системы с осадком и с удаленным осадком катализатора, приведем математический анализ этого вопроса.

Согласно принятой в литературе точке зрения окисление углеводородов RH протекает по следующей ценной схеме:

$$\left.\begin{array}{l} R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \\ RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow RO_2H + R^{\cdot} \end{array}\right\} \text{развитие цепи;} \quad \begin{array}{r}(1)\\(2)\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \\ RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot} \\ {}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{вырожденное}\\ \text{разветвление;}\end{array} \quad \begin{array}{r}(3)\\(4)\\(5)\end{array}$$

$$RO_2^{\cdot} + RO^{\cdot}{}_2 \rightarrow \quad \text{гибель радикалов.} \quad (6)$$

Реакция (3) может протекать и термически и каталитически под действием гетерогенного осадка катализатора, причем в зависимости от этого величина константы скорости распада k_3 оказывается различной — в присутствии катализатора она значительно больше, чем при той же температуре, но в отсутствие катализатора.

Кинетика окисления описывается согласно приведенной схеме системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(R)}{dt} = w_0 - k_1 [O_2] [R] + k_2 [RH] [RO_2] + k_4 [RH] [RO] + k_5 [RH] [OH]; \quad (7)$$

$$\frac{d(RO_2)}{dt} = k_1 [O_2[[R] - k_2 [RH] [RO_2] - k_6 [RO_2]^2; \quad (8)$$

$$\frac{d(RO)}{dt} = k_3 [ROOH] - k_4 [RH] [RO]; \quad (9)$$

$$\frac{d(OH)}{dt} = k_3 [ROOH] - k_5]RH] [OH]; \quad (10)$$

$$\frac{d(ROOH)}{dt} = k_2 [RH] [RO_2] - k_3 [ROOH] \quad (11)$$

(w_0— скорость реакции зарождения радикалов).

Распад перекисей согласно этой схеме приводит к образованию спиртов. Дальнейшие превращения спиртов, а также возможность образования при распаде перекисей других продуктов, например карбонильных соединений, этой схемой не учитывается. Существенно, однако, что при распаде одной гидроперекисной группы образуется одна функция, и дальнейшие ее превращения, если таковые имеют место, не приводят к увеличению числа функциональных групп. Поэтому, если обозначить через P сумму всех функций, кроме перекисей, то можно написать, что

$$\frac{dP}{dt} = k_3 [ROOH]. \quad (12)$$

Полагая стационарными концентрации всех радикалов, можно привести эту систему уравнений к одному уравнению

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_2 [RH]}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_0 + 2k_3 (ROOH)} - k_3 [ROOH] \quad (13)$$

Поскольку система уравнений (12)—(13) содержит большое число параметров, дальнейший анализ удобно проводить в безразмерных величинах. Введем безразмерные переменные η, ζ и τ и безразмерные параметры β и γ, определяемые соотношением

$$\frac{[\mathrm{ROOH}]}{[\mathrm{RH}]} = \eta; \quad \frac{P}{[\mathrm{RH}]} = \zeta; \quad \frac{k_4[\mathrm{RH}]}{w_0} = \gamma;$$

$$\frac{k_2[\mathrm{RH}]}{\sqrt{k_3 w_0}} = \beta; \quad \frac{w_0 t}{[\mathrm{RH}]} = \tau.$$

Тогда, полагая стационарными концентрации всех радикалов, мы получаем систему двух дифференциальных уравнений

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \beta\sqrt{1+2\gamma\eta} - \gamma\eta; \qquad (14)$$

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = \gamma\eta. \qquad (15)$$

Согласно уравнению (14) при достаточно большом τ должна устанавливаться постоянная стационарная концентрация перекисей, определяемая соотношением:

$$\beta\sqrt{1+2\gamma\eta} - \gamma\eta = 0.$$

Практически мы наблюдаем, что концентрация перекисей проходит через максимум. Это связано с расходованием исходного углеводорода, а также с некоторыми другими факторами. В частности, возможно, что из-за появления в системе веществ, обладающих ингибирующим действием, например, спиртов, падает скорость образования перекисей. Однако в настоящее время последовательный учет этих факторов не представляется возможным и мы ограничимся рассмотрением упрощенной схемы, согласно которой устанавливается стационарная концентрация перекисей, равная

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{1}{\gamma}\left(\beta^2 + \beta\sqrt{\beta^2+1}\right). \qquad (16)$$

Эта величина обратно пропорциональна γ. Поэтому предельная кон-

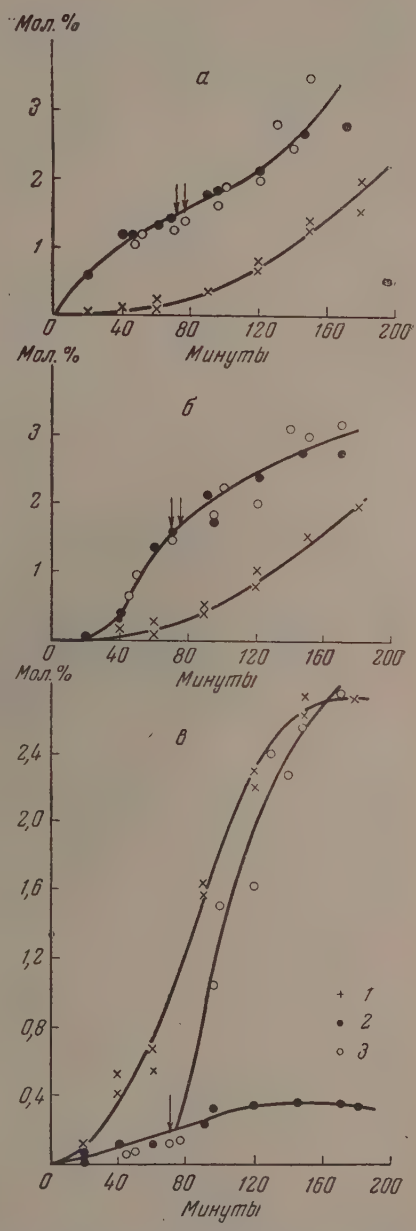


Рис. 7. Кинетика накопления продуктов в реакции окисления н.декана в тройном сосуде при 140° С: *а* — кислот; *б* — карбонильных соединений; *в* — перекисных соединений; *1* — без катализатора; *2* — с 0,3 мол. % $Mn(C_{11}H_{23}COO)_2$; *3* — то же с отфильтровыванием катализатора после выпадения его в осадок

центрация перекисей в некатализированной реакции должна быть больше, чем в присутствии катализатора. Существенно также, что в выражение для $\eta_{ст}$ никак не входят начальные условия. Поэтому в отсутствие катализатора предельная концентрация перекисей должна быть одной и той же независимо от того, идет ли речь о некатализированной реакции или о реакции, в которой осадок катализатора был удален после прохождения начальной макроскопической стадии превращений.

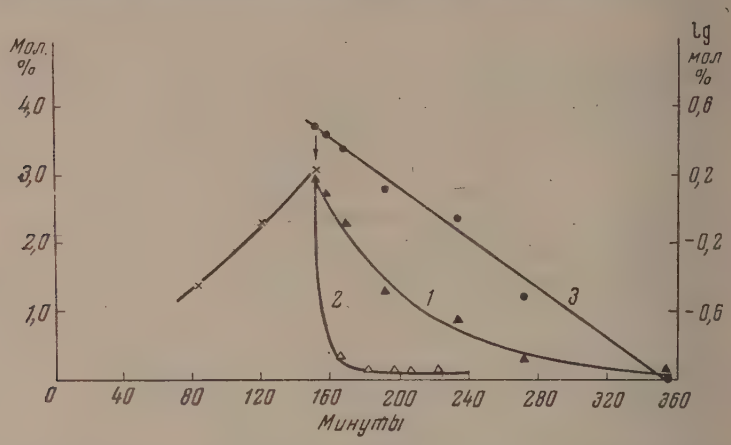


Рис. 8. Распад при 140° С перекисей, образующихся в ходе некатализированного окисления н.декана: *1* — в атмосфере азота; *2* — в атмосфере азота с искусственно введенным осадком отработанного катализатора; стрелкой обозначено время прекращения окисления и включения азота; *3* — полулогарифмическая анаморфоза кривой распада перекисей *1* в атмосфере азота

Как мы видели, опыт полностью подтверждает оба вывода. Что касается устойчивых продуктов окисления, то в первую очередь следует отметить, что после достижения стационарной концентрации перекисей скорость их образования

$$\left(\frac{d\zeta}{d\tau}\right)_{ст} = \beta^2 + \beta\sqrt{\beta^2 + 1}, \tag{17}$$

т. е. не зависит от γ и, следовательно, от наличия или отсутствия катализатора в системе.

Таким образом проведенный анализ подтверждает высказанное при качественном рассмотрении процесса предположение, что после удаления осадка катализатора из системы, несмотря на уменьшение константы скорости распада перекисей, скорость распада и, следовательно, скорость образования устойчивых продуктов окисления через некоторое время достигнет того же значения, что и в системе с осадком катализатора, за счет увеличения стационарной концентрации перекисей.

Полученные нами опытные данные показывают, что после удаления осадка катализатора скорость образования устойчивых продуктов окисления остается той же, что и в присутствии осадка. Это означает, что если и имеет место какое-то замедление процесса, связанное с уменьшением константы скорости распада, то во всяком случае прежнее значение скорости образования устойчивых продуктов восстанавливается за неуловимо малый отрезок времени.

Поэтому существенно рассмотреть, с теоретической точки зрения, вопрос не только о наклоне, но и о взаимном расположении кинетических кривых образования устойчивых продуктов.

В связи с этим в первую очередь следует отметить, что с установлением стационарной концентрации перекиси устанавливается и постоянная, одинаковая как для катализированного, так и для некатализированного окисления и для окисления в системе с удаленным осадком катализатора скорость, и поэтому все три кинетические кривые переходят в три параллельные прямые: их расхождение определяется при этом только различием в свободных членах уравнений этих прямых.

Чтобы найти свободные члены, нужно проинтегрировать уравнения (14) и (15). Интегрирование уравнения (14) дает

$$(\beta+\sqrt{\beta^2+1})\ln\frac{\beta+\sqrt{\beta^2+1}-\sqrt{1+2\gamma\eta}}{\beta+\sqrt{\beta^2+1}-\sqrt{1+2\gamma\eta_0}}+$$
$$+(\sqrt{\beta^2+1}-\beta)\ln\frac{\sqrt{\beta^2+1}-\beta+\sqrt{1+2\gamma\eta}}{\sqrt{\beta^2+1}-\beta+\sqrt{1+2\gamma\eta_0}}=-2\gamma\sqrt{1+\beta^2}(\tau-\tau_0). \quad (18)$$

В таком виде это выражение очень неудобно для использования. Поэтому несколько упростим его, предположив, что $\gamma\eta \gg 1$ на основном протяжении процесса. Это означает, что

$$\frac{k_4[\mathrm{ROOH}]}{w_0}\gg 1,$$

т. е. инициирование цепей за счет распада перекисей является преобладающим процессом зарождения. Это предположение для реакций окисления углеводородов представляется разумным, поскольку распад перекисей с разрывом O — O связи должен идти много легче, чем образование радикалов R, связанных с разрывом прочной связи C — H.

Из уравнения (16) следует, что

$$\beta^2+\beta\sqrt{1+\beta^2}=\gamma\eta_{\text{ст}}\gg 1$$

и, следовательно, $\beta \gg 1$. Это позволяет упростить выражение (18) и привести его к виду

$$\ln\frac{2\beta-\sqrt{2\gamma\eta}}{2\beta-\sqrt{2\gamma\eta_0}}=\gamma(\tau-\tau_0). \quad (19)$$

Выражение для ζ проще всего найти, приняв в качестве независимой переменной η. Тогда, поделив уравнение (15) на (14), получаем

$$\frac{d\zeta}{d\eta}=\frac{\gamma\eta}{\beta\sqrt{1+2\gamma\eta}-\gamma\eta}$$

или после интегрирования

$$\gamma(\zeta-\zeta_0)=-\gamma(\eta-\eta_0)+2\beta(\sqrt{1+2\gamma\eta_0}-\sqrt{1+2\gamma\eta})+$$
$$+\frac{2\beta^2(\sqrt{1+\beta^2}+\beta)+\beta}{\sqrt{1+\beta^2}}\ln\frac{\sqrt{1+2\gamma\eta_0}-\beta-\sqrt{1+\beta^2}}{\sqrt{1+2\gamma\eta}-\beta-\sqrt{1+\beta^2}}+$$
$$+\frac{2\beta^2(\sqrt{1+\beta^2}-\beta)-\beta}{\sqrt{1+\beta^2}}\ln\frac{\sqrt{1+2\gamma\eta_0}+\sqrt{1+\beta^2}-\beta}{\sqrt{1+2\gamma\eta}+\sqrt{1+\beta^2}-\beta}$$

Полагая $\gamma\eta \gg 1$ и $\beta \gg 1$, получаем упрощенное выражение

$$\gamma(\zeta-\zeta_0)=-\gamma(\eta-\eta_0)+2\beta\sqrt{2\gamma}(\sqrt{\eta_0}-\sqrt{\eta})+4\beta^2\ln\frac{2\beta-\sqrt{2\gamma\eta_0}}{2\beta-\sqrt{2\gamma\eta}}$$

или в силу соотношения (19)

$$\gamma(\zeta-\zeta_0)=-\gamma(\eta-\eta_0)+2\beta\sqrt{2\gamma}(\sqrt{\eta_0}-\sqrt{\eta})+4\beta^2\gamma(\tau-\tau_0).$$

При достаточно большом τ η становится практически равным $\eta_{ст}$

$$\eta_{ст} = \frac{2\beta^2}{\gamma},$$

поэтому

$$\zeta_{ст} = \zeta_0 - (\eta_{ст} - \eta_0) + 2\sqrt{\eta_{ст}}(\sqrt{\eta_0} - (\sqrt{\eta_{ст}}) + 4\beta^2(\tau - \tau_0).$$

Полученное выражение позволяет оценить величину свободных членов в уравнениях кинетических кривых для трех интересующих нас случаев.

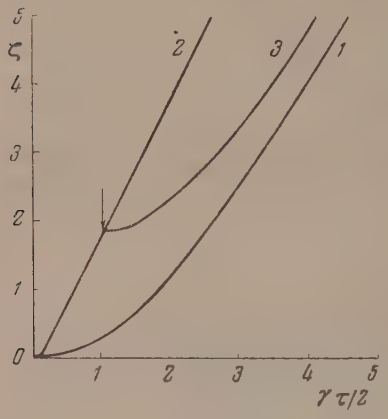


Рис. 9

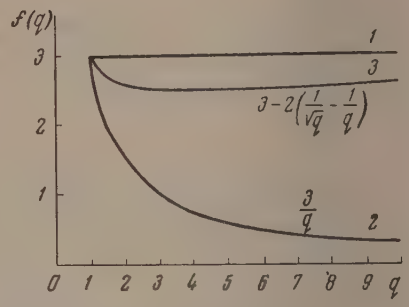


Рис. 10

Рис. 9. Расчетные кинетические кривые накопления устойчивых продуктов окисления: *1* — в некатализированной реакции; *2* — в катализированной реакции; *3* — в опыте с удалением осадка катализатора после прохождения начальной инициирующей стадии. Стрелкой обозначено время удаления катализатора

Рис. 10. Зависимость свободного члена — $f(q)$ в уравнении прямой $z = 4\beta^2\tau - f(q)$, описывающем ход концентрации устойчивых продуктов как функции времени после установления стационарной концентрации перекисей от величины q, характеризующей эффективность катализа. *1* — в некатализированной реакции; *2* — в катализированной реакции; *3* — в опыте с удалением осадка катализатора после прохождения начальной инициирующей стадии

В случае некатализированного процесса $\zeta_0=0, \eta_0=0, \tau_0=0$

$$\zeta_{ст} = -3\eta_{ст} + 4\beta^2\tau. \tag{20}$$

В случае катализированного процесса изменяется значение $\eta_{ст}$, которое становится меньше. Обозначим его через $\eta_{ст}/q$. Тогда

$$\zeta_{ст} = -\frac{3\eta_{ст}}{q} + 4\beta^2\tau. \tag{21}$$

Наконец, в случае, если катализатор удален из системы после установления в ней стационарной концентрации перекисей, то в момент времени τ_0 имеется уже концентрация $\eta_0 = \eta_{ст}/q$, а также концентрация устойчивых продуктов окисления, равная

$$\zeta_0 = -\frac{\eta_{ст}}{q} - 2\frac{\eta_{ст}}{q} + 4\beta^2\tau_0,$$

и поэтому после удаления осадка катализатора и установления стационарного режима

$$\zeta_{ст} = \left(-\frac{2}{q} + \frac{2}{\sqrt{q}} - 3\right)\eta_{ст} + 4\beta^2\tau. \tag{22}$$

Следовательно, прямая линия (22) будет находиться много ближе к прямой (20), чем к прямой (21), т. е. после удаления осадка катализатора кинетическая кривая накопления устойчивых продуктов окисления должна претерпеть явный излом и сблизиться с кинетической кривой некатализированного процесса.

Это видно и из рис. 9, на котором изображены расчетные кинетические кривые образования устойчивых продуктов окисления в случае некатализированного процесса, катализированного процесса и процесса, в котором в некоторый момент времени катализатор был удален из системы.

На рис. 10 приведена зависимость величины свободных членов для всех трех случаев от величины q, характеризующей эффективность действия катализатора. Видно, что при любых q свободный член прямой, описываемой уравнением (22), гораздо ближе к величине —3, чем к величине $-3/q$.

Таким образом нечувствительность системы к удалению из нее осадка гетерогенного катализатора не находит объяснения в рамках классической цепной схемы катализированного окисления. Нам представляется, что единственным разумным объяснением наблюдавшихся фактов является предположение, что в начальной стадии процесса при участии катализатора образуется какое-то, не содержащее металла вещество (или сумма веществ), поддерживающее после удаления осадка катализатора скорость окисления на том же уровне, что и в присутствии катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Удаление осадка катализатора после прохождения начальной макроскопической стадии превращения катализатора в реакции окисления н. декана в присутствии солей кобальта и марганца не сказывается на кинетике накопления спиртов, карбонильных соединений кислот и эфиров. Концентрация перекисей после удаления осадка катализатора возрастает до значений, характерных для некатализированного процесса.

2. Осадок катализатора значительно ускоряет распад перекисей. Это означает, что роль осадка катализатора при сохранении его в системе сводится к ускорению процесса разрушения перекисей.

3. Показано, что скорость накопления устойчивых продуктов окисления (рассчитанная. согласно общепринятой цепной схеме окисления углеводородов, включающей элементарную реакцию вырожденного разветвления) после удаления осадка катализатора должна уменьшиться, и кинетическая кривая должна сблизиться с кривой некатализированного процесса. Таким образом установленные нами опытные факты не могут быть объяснены в рамках общепринятых представлений.

4. Полученные факты находят объяснение, если предположить, что в ходе начальной макроскопической стадии превращений катализатора образуется некоторое не содержащее металла промежуточное соединение (или сумма продуктов), обеспечивающее после удаления осадка катализатора протекание процесса с повышенной скоростью.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
19.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 99, 415, 1954; 101, 895, 1955.
2. Н. М. Эмануэль, ДАН, 95, 603, 1954.

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ТЯЖЕЛОГО ИЗОТОПА КИСЛОРОДА

I. ВЛАЖНАЯ АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА

А. И. Бродский, А. С. Фоменко и Т. М. Абрамова

Несмотря на большое число исследований, механизм коррозии металлов и его детали до сих пор окончательно не выяснены.

Коррозия железа в присутствии воды и атмосферного кислорода может идти как путем обычных химических реакций окисления, так и в результате электрохимических сопряженных процессов анодного растворения металла и катодной кислородной или водородной деполяризации [1, 2]. При этом, как показал А. Н. Фрумкин [2, 3], электрохимическая коррозия не обязательно связана с участием локальных элементов, а может происходить также на однородных поверхностях. В зависимости от металла, состава и pH раствора и условий протекания процесса эти три пути участвуют в коррозии в разных соотношениях. В электрохимической коррозии можно отличить кислородную деполяризацию от водородной по составу выделяющихся газообразных продуктов, как это, например, было сделано в недавнем исследовании Н. Д. Томашова и Т. В. Матвеевой [4]. Труднее отличать электрохимическую коррозию с кислородной деполяризацией от чисто химической, так как стехиометрическое уравнение суммарной реакции для обеих одинаково, хотя они имеют разные промежуточные ступени. Различие между ними становится доступным прямому наблюдению при применении тяжелого изотопа кислорода как изотопного индикатора. Электрохимический механизм с кислородной деполяризацией включает стадию образования гидроксильного иона (или воды) с участием атмосферного кислорода, которая, если не рассматривать промежуточных ступеней, может быть представлена общим уравнением:

$$2H_2O + O_2 + 4e = 4OH^-.$$

При этом практически мгновенно устанавливается обменное равновесие изотопов кислорода между OH^- и водой. Если вода и атмосферный кислород имели разное начальное содержание O^{18}, то, благодаря этому обмену, в течение коррозионного процесса изотопный состав воды изменяется, приближаясь к составу атмосферного кислорода, а продукты коррозии имеют тот же состав кислорода, какой имела вода в момент их образования.

При химической коррозии с участием атмосферного кислорода:

$$2Fe + nH_2O + \frac{n}{2} O_2 = 2Fe''(OH) ,$$

изотопный состав воды может изменяться лишь в результате вторичного обмена кислорода между ней и продуктами коррозии. При электрохимической коррозии с водородной деполяризацией изотопный состав воды не должен изменяться, а ржавчина должна иметь изотопный состав воды. Таким образом применение O^{18} дает указание на характер коррозионного процесса. До сих пор тяжелый изотоп кислорода был применен для изучения механизма коррозии лишь Е. И. Донцовой [5], которая провела несколько опытов с водой и кислородом, незначительно обогащенными O^{18}, и пришла к выводу, что в продукты коррозии переходит главным образом кислород воды.

В настоящей работе влажная атмосферная коррозия железа была более подробно изучена с применением тяжелого изотопа O^{18}. Коррозионные опыты велись в тяжелокислородной воде в атмосфере обыкновенного кислорода и в обыкновенной воде в атмосфере тяжелого кислорода. Исходная тяжелокислородная вода была также значительно обогащена дейтерием, избыток которого нужно было удалить для определения содержания O^{18} флотационным методом. Для этого тяжелая вода разлагалась электролизом между платиновым анодом и катодом из железной трубки, охлаждаемой проточной водой. Электролитом служил 20% NaOH, получаемый

растворением натрия в разлагаемой воде. Постоянный уровень в электролизере поддерживался доливанием тяжелой воды. Анодный кислород освобождался от примесей захваченного водорода пропусканием над раскаленной платиновой проволочкой, сушился над $CaCl_2$ и рекомбинировался с нормальным водородом на нагретом платиновом катализаторе. Получаемая вода конденсировалась и вторично подвергалась такому же электролизу. Полное освобождение ее от избыточного дейтерия проверялось по отсутствию изменения плотности после растворения в ней маннита, который мгновенно обменивает свой гидроксильный водород с дейтерием воды. Кроме того, полное удаление избыточного дейтерия контролировалось интерферометрическим измерением разности Δn показателей преломления образца и природной воды с одновременным измерением такой же разности Δd их плотностей. Для разных образцов с избыточным содержанием O^{18}, отвечающим от 440 до 1235 ед. γ, отношение $\Delta n/\Delta d$ оставалось постоянным в пределах, отвечающих точности измерений (1% для Δd и $1 \cdot 10^{-7}$ для Δn), и было равно $0{,}0015 \pm 0{,}0003$. Такое постоянство при разбавлении концентратов H_2O^{18} обыкновенной водой возможно, если содержание дейтерия в обоих одинаково. Избыток дейтерия в $^1/_{5000}$, что отвечает 20 ед. γ, уменьшил бы отношение $\Delta n/\Delta d$ в два раза. Из приведенной величины отношения $\Delta n/\Delta d$ следует $\Delta n = 0{,}00015 \pm 0{,}00003$ для H_2O^{18}— H_2O^{16} в удовлетворительном согласии с новыми определениями Ватсона [6].

Были проведены две серии опытов. В опытах серии I содержание O^{18} в воде определялось микрофлотационным методом, разработанным в нашей лаборатории И. П. Грагеровым. В опытах серии II для изотопного анализа была применена разработанная также у нас масс-спектрометрическая методика [7], требующая 10—20 мг воды: пары ее приводились на раскаленной платиновой проволоке в изотопное равновесие с CO_2, после чего в последнем измерялось отношение высот пиков масс 44 и 46. Оба метода дают точность ± 1—2%.

Газообразный тяжелый кислород получался описанным способом в том же электролизере. Содержание в нем O^{18} находилось в первой серии опытов по плотности воды после его рекомбинации с нормальным водородом, а в серии II — масс-спектрометрическим анализом CO_2, полученного пропусканием этого кислорода через трубку с нагретым обезгаженным активным углем. Отсутствие изотопного обмена со стенками кварцевой трубки в условиях опыта было проверено.

Для того чтобы исключить искажение изотопного состава CO_2 за счет обмена кислорода с окислами угля, анализируемый кислород предварительно длительное время пропускался над поверхностью угля.

Для определения O^{18} в продуктах коррозии стружки переносились в кварцевую трубку и нагревались в ней в вакууме с постепенным повышением температуры до 500—600°. При этом гидроокиси железа превращались в окиси, которые затем гидрировались водородом, освобожденным от примесей кислорода. Вода от гидрирования собиралась отдельно в ловушке, погруженной в жидкий воздух, и взвешивалась для определения количества образовавшихся при коррозии окислов. Содержание в ней O^{18} определялось описанными способами. Проверочные опыты с ржавчиной известного изотопного состава подтвердили правильность этого способа определения O^{18} в окислах.

В опытах серии I, которые по указанным ниже причинам нужно рассматривать как предварительные, коррозии подвергались 80—100 г тщательно обезжиренных стружек стали СТ-2, целиком погруженных в 40—45 г 3%-ного раствора $MgCl_2$. Прибор представлял замкнутую спаянную систему с резервуаром для кислорода в 20 л. O_2 непрерывно циркулировал, проходя через воду со стружками, для чего служил электромагнитный поршневой насос. Для измерения количества O_2, израсходованного в опыте, к прибору был присоединен ртутный мано-

Таблица 1

Длительность опыта в часах	Плотность воды в единицах γ				
	до опыта	после опыта	от сожжения кислорода до опыта	от сожжения кислорода после опыта	от гидрирования ржавчины
96	585	525	7*	—	225
120	425	375	7	41	290
120	540	500	7	23	315
120	510	375	7	—	320
216	535	435	7	—	375
240	485	425	7	—	375
268	585	510	7	—	515
336	585	445	7	—	445
552	520	360	7	—	360
120	0	57	1070	—	32
144	0	159	1085	1035	78
168	0	124	1145	—	62
192	0	100	1115	865	46
240	0	131	995	785	90
552	0	102	405	—	100
120	120	167	1025	—	120
100	510	510	535	—	505

* Природное содержание O^{18}.

Таблица 2

Обмен с тяжелокислородной водой ржавчины, полученной при коррозии железа в обыкновенной воде

Количество ржавчины, г	Количество воды, г	Длительность обмена, часы	Плотность воды в ед. γ			% обмена	Примечание
			до опыта	после опыта	от гидрирования ржавчины после обмена		
4	12	792	517	491	100	26	Ржавчина, воздушно-сухая
4	12	720	517	496	75	21	
6	12	240	390	383	56	7	Ржавчина, свежеобразованная
5	22	288	586	586	3	0	Ржавчина, высушенная до 105°

метр. Результаты ряда опытов длительности от 4 до 33 дней представлены в табл. 1.

В последнем контрольном опыте вода и кислород имели одинаковое содержание O^{18}. В этом случае в продуктах коррозии был найден изотопный состав, совпадающий до 3,5% с ожидаемым. Правильность методики подтверждается также удовлетворительным схождением баланса по O^{18}, для составления которого были учтены в большинстве опытов расход кислорода и количество образующихся окислов. Эти данные для краткости здесь не приводятся. В опытах с $H_2O_2^{16} + O_2^{18}$ баланс сходился до 0,6%, а в опытах с $H_2O^{18} + O_2^{16}$ — до 5—10% из-за невозможности

точно учесть количество O^{18} в воде, конденсирующейся на стенках прибора.

Из табл. 1 видно, что после опыта содержание O^{18} в воде изменялось по сравнению с начальным в направлении приближения к изотопному составу газообразного кислорода. Как в опытах с H_2O^{18}, так и в опытах с O_2^{18} продукты коррозии содержат меньше O^{18}, чем вода после опыта. Это различие уменьшается со временем и исчезает в опытах, длившихся больше 10 дней.

Сближение содержания O^{18} в воде и окислах при увеличении длительности опыта могло быть в результате вторичного обмена изотопа кислорода между ними. Для проверки этого предположения был поставлен ряд обменных опытов. Стружки корродировали в том же приборе с водой и кислородом нормального изотопного состава. После этого половина ржавчины гидрировалась для определения количества окислов в ней, а вторая половина, после высушивания на воздухе, погружалась в тяжелокислородную воду. Степень обмена находилась из содержания O^{18} в воде до обмена и в окислах после него. Этим путем можно было находить долю обмена, не прибегая к более полному высушиванию окислов, ведущему к сильному изменению их структуры. Результаты четырех опытов представлены в табл. 2. Из нее видно, что действительно идет медленный обмен воздушно сухих стружек, прекращающийся после их высушивания при 105°. Из этих данных можно было предполагать, что обмен идет быстрее в гидроокисях, вовсе не подвергавшихся высушиванию.

Мокрые стружки, корродированные в $H_2O^{18} + O_2^{18}$, переносились в обыкновенную воду, взятую в большом избытке (20 : 1 по весу), и через 24 часа определялось уменьшение содержания в них O^{18}. В трех опытах оно отвечало 650, 985 и 995 ед. γ до обмена и 475, 780 и 675 ед. γ после него, что отвечает в среднем полупериоду обмена в 55 час. Из этих данных видно, что за 10 дней в окислах, которые уже при образовании имели содержание O^{18}, приближающееся к равновесному, обмен действительно должен был идти до конца. В кратковременных опытах серии II обмен мало влияет на результаты коррозионных опытов и легко может быть учтен введением небольших поправок (см. ниже). За 4 и 8 час. он составляет лишь 5 и 12% от полного.

Из данных табл. 1 видно, что газообразный кислород также немного изменил свой изотопный состав в направлении приближения к составу воды. Это указывает на медленный обмен между ними в присутствии продуктов коррозии, которые играют роль контактных катализаторов или участвуют в промежуточных реакциях, ведущих к обмену.

Вторичный обмен кислорода между водой и продуктами коррозии искажает распределение O^{18} и не позволяет делать окончательные выводы о механизме коррозии на основании опытов серии I. Поэтому в дальнейшем мы перешли к кратковременным опытам продолжительностью в несколько часов. За это время обмен не успевает значительно изменить распределение O^{18}.

Опыты серии II велись в условиях влажной атмосферной коррозии со стружками, смоченными водой. В этих условиях, как известно, коррозия идет гораздо быстрее, чем под водой, и за несколько часов получались количества окислов, достаточные для надежного масс-спектрометрического анализа. Коррозия велась в приборе, изображенном на рис. 1. Навеска стружек железа той же марки, как в серии I, смачивалась определенным количеством 3%-ного раствора $MgCl_2$ и вводилась в сосуд *1* через патрубок *2*. Кислород циркулировал между этим сосудом и резервуаром *3* емкостью около 2 л, для чего служил поршневой насос *4* с электромагнитным управлением. Расход кислорода измерялся ртутным манометром *5*. Для заполнения прибора кислородом трубка *1* с мокрыми стружками замораживалась жидким воздухом, производилась откачка и затем заполнение кислородом через тройной кран *6*. По окончании опыта содер-

Таблица 3

Коррозия железных стружек в тяжелокислородной воде (с 3% $MgCl_2$) в присутствии обыкновенного кислорода

Длительность опыта, часы	Количество в граммах				Плотность в ед. γ		
	стружек	H_2O^{18}	поглощенного O_2	воды от гидрирования	исходной воды	воды после опыта	воды от гидрирования
7	30	2,5	0,43	0,45	1250	760	795
5	30	1,0	0,44	0,45	1250	570	690
7	30	1,0	0,25	0,25	1250	705	780
8	30	1,0	0,29	0,29	1250	565	675
4	20	0,75	0,33	0,30	1180	550	710
4	20	0,75	0,25	0,22	1180	490	665
4	20	0,75	0,24	0,24	1150	520	560
3,5	20	0,75	0,16	0,16	1200	685	725
4,5	20	0,75	0,44	0,40	1200	610	715
6	20	0,75	0,32	0,20	1200	650	690
6	20	0,75	0,29	0,28	1200	570	615
8	20	0,75	0,33	0,27	1200	640	720
17	20	0,75	0,27	0,26	1200	675	795
24	20	0,75	0,28	0,25	1200	510	570
48	20	0,75	0,54	0,40	1200	420	600
48	20	3,0	0,32	0,32	1200	980	960

Таблица 4

Коррозия железных стружек в обыкновенной воде (с 3% $MgCl_2$) в присутствии тяжелого кислорода

Длительность опыта, часы	Количество в граммах				Плотность воды в ед. γ		
	стружек	воды	поглощенного O_2	воды от гидрирования	исходного O_2^{18}	воды после опыта	воды от гидрирования
8,5	40	2,0	0,82	0,81	1120	450	415
9	40	4,0	0,82	0,80	1120	280	260
9	40	6,0	0,82	0,81	1120	205	155
4	20	0,75	0,23	0,25	940	300	205
4	20	0,75	0,23	0,25	940	220	90
4,3	20	0,75	0,19	0,20	940	300	230
4,2	20	0,75	0,13	0,10	940	310	160
4,2	20	0,75	0,20	0,17	940	300	140
4	20	0,75	0,34	0,25	955	360	230
4	20	0,75	0,27	0,27	955	220	125
6	20	0,75	0,28	0,17	955	260	145
7	20	0,75	0,29	0,28	955	290	260
8	20	0,75	0,31	0,25	955	260	195

жимое сосуда *1* переносилось в кварцевую трубку, помещенную в электрической печи. Вода отделялась вакуумной отгонкой, после чего гидроокиси железа обезвоживались нагреванием до 600° и гидрировались в токе сухого водорода, свободного от кислорода.

Согласно данным Н. Д. Томашова и Т. В. Матвеевой [4] и И. Л. Розенфельда и Т. П. Павлуцкой [8] влажная атмосферная коррозия идет в существенно иных условиях, чем при полном погружении образца в воду. В частности, сильно уменьшено диффузионное торможение подвода кислорода к поверхности.

Опыты этой серии велись как с тяжелой водой и обыкновенным кислородом (табл. 3), так и с тяжелым кислородом и обыкновенной водой (табл. 4). Несмотря на возможно более тщательное повторение условий, воспроизводимость опытов была ограниченной. Это зависело главным образом от неравномерного покрытия стружек водой и от частичного испарения воды с их поверхности. В прибор впускался сухой кислород, и вода, испарявшаяся до его насыщения влагой, участвовала в процессе, так как при циркуляции водяной пар постоянно обновлялся конденсацией и испарением. Однако коррозия, особенно вначале, сопровождается разогреванием. Это вызывало образование на стенках прибора значительных количеств конденсата воды, выключающегося из процесса. Несмотря на плохую воспроизводимость опытов, из них можно сделать достаточно определенные заключения о механизме коррозии.

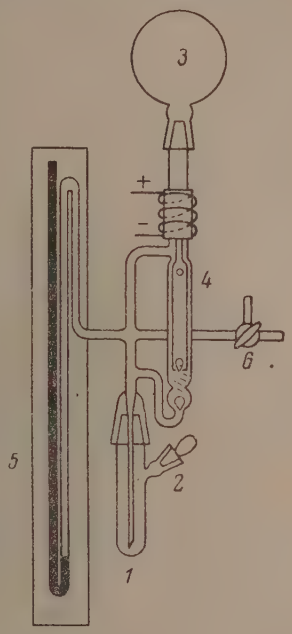


Рис. 1

Как и в опытах серии I, в ходе коррозии сильно изменяется изотопный состав воды. В опытах с $H_2O^{18} + O_2^{16}$ она теряет тяжелый кислород, а в опытах $H_2O^{16} + O_2^{18}$ она им обогащается. Иначе говоря, при коррозии изотопный состав воды изменяется в направлении приближения к составу газообразного кислорода. При отсутствии значительного изотопного обмена за короткое время длительности этих опытов такие изменения состава воды должны быть объяснены электрохимическим механизмом с кислородной деполяризацией, как указывалось в начале этой статьи.

Коррозия по химическому механизму, при отсутствии вторичного обмена, а также коррозия по электрохимическому механизму с водородной деполяризацией не должны изменять изотопного состава кислорода воды.

Отсутствие или малая доля коррозии с водородной деполяризацией подтверждается также эквивалентностью между количествами израсходованного кислорода и образовавшейся ржавчины. Последнее мы находили из количества воды, образовавшейся при гидрировании обезвоженных гидроокисей.

Согласно стехиометрическим уравнениям:

$$2Fe + nH_2O + \frac{n}{2}O_2 = 2Fe(OH)_n \quad \text{(образование гидроокисей)} \qquad (1)$$

$$2Fe(OH)_n = 2FeO_{n/2} + \frac{n}{2}H_2O \quad \text{(обезвоживание гидроокисей)} \qquad (2)$$

$$2FeO_{n/2} + nH_2 = 2Fe + nH_2O \quad \text{(гидрирование окисей)} \qquad (3)$$

независимо от состава ржавчины, число молей воды от гидрирования равно половине числа молей израсходованного кислорода, т. е. отношение весовых количеств обоих равно 1,13. В опытах это отношение из-за указанной плохой воспроизводимости значительно колеблется, но лишь в трех случаях из 30 выходит за пределы 1,0—1,3. Оно в среднем равно 1,06 и 1,19 для опытов табл. 3 и 4. Малая роль водородной деполяризации при коррозии железа в нейтральных растворах NaCl была также найдена Н. Д. Томашовым и Т. В. Матвеевой [4]. В их опытах количество выделенного водорода было в 137 раз меньше количества поглощенного кислорода.

Из данных табл. 3 и 4 видно также, что продукты коррозии имели иной изотопный состав, чем вода в конце опыта. В опытах с H_2O^{18} содержание в них O^{18} было больше, чем в конечной воде, а в опытах с O_2^{18} оно было меньше. Таким образом изотопный состав кислорода в продуктах коррозии находится между составом кислорода начальной и конечной воды. Эти соотношения просто объясняются тем, что образующаяся ржавчина имеет

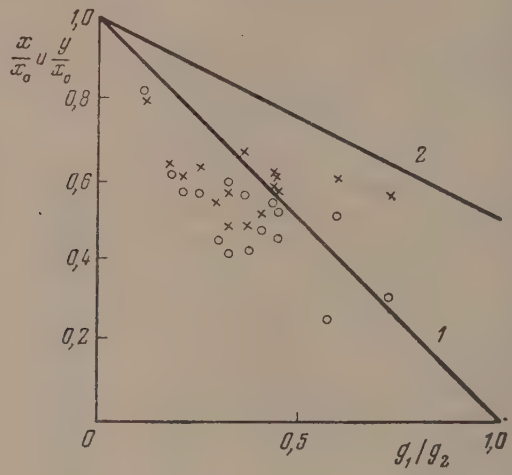


Рис. 2

тот же состав, как вода в момент ее образования, так как образующийся OH^- находится в изотопном равновесии с водой. Так как при этом содержание O^{18} в воде прогрессивно падает (в опытах с H_2O^{18}) или растет (в опытах с O_2^{18}), то средний изотопный состав продуктов коррозии занимает промежуточное положение между составом начальной и конечной воды.

Рассмотрим эти соотношения с количественной стороны. Обозначим числа молей воды, кислорода и продуктов коррозии через W, K и R, а атомные доли O^{18} в них через x, y и z. Величины W_0, K_0, x_0, z_0 относятся к началу опыта. Тогда для балансов всего кислорода и тяжелого кислорода имеем, согласно суммарному уравнению (1), реакции:

$$W_0 + 2K_0 = W + 2K + nR;$$

$$W_0x_0 + 2K_0z_0 = Wx + 2Kz_0 + nRy,$$

причем

$$W_0 + W = 2(K_0 - K).$$

Для приращения O^{18} в окислах имеем

$$d(Ry) = xdR.$$

Совместное решение этих уравнений дает

$$d\ln(x - z_0) = d\ln\left(W_0 - \frac{n}{2}R\right).$$

В опытах с $H_2O^{18} + O_2^{16}$ имеем $z = 0$ и $x = x_0$ при $R = 0$, откуда

$$x = x_0\left[1 - \frac{nR}{2W_0}\right]; \quad y = \frac{x_0 + x}{2}.$$

В опытах с $H_2O_2^{16} + O_2^{18}$, где $x = 0$, при $R = 0$, имеем

$$x = z_0 \frac{n}{2} \frac{R}{W_0}; \quad y = \frac{x}{2}.$$

Соглавно уравнениям (1), (2) и (3) один моль обезвоженных окислов железа дает $n/2$ моля воды от гидрирования, откуда $nR/2W_0 = g_1/g_2$, где g_1 и g_2— весовые количества воды от гидрирования и воды, взятой для

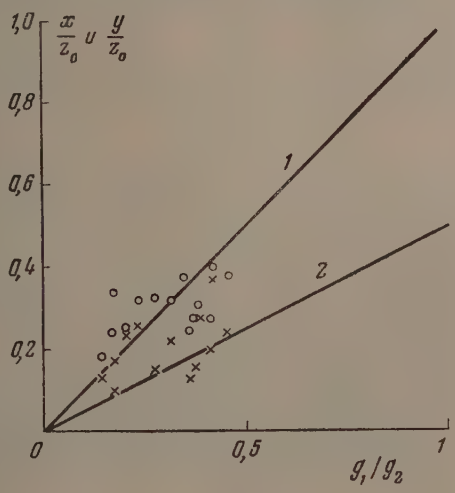


Рис. 3

опыта. Отсюда, независимо от степени окисления ржавчины,

для опытов с $H_2O^{18} + O_2^{16}$:

$$\frac{x}{x_0} = 1 - \frac{g_1}{g_2} \quad \text{и} \quad \frac{y}{x_0} = 1 - \frac{g_1}{2g_2},$$

для опытов с $H_2O^{16} + O_2^{18}$:

$$\frac{x}{z_0} = \frac{g_1}{g_2} \quad \text{и} \quad \frac{y}{z_0} = \frac{g_1}{2g_2}.$$

В эти величины нужно внести небольшие поправки на обмен кислорода окислов железа с водой во время опыта*. Для большинства опытов она не превышает 1% и, таким образом, меньше точности измерений. Величины этих отношений, согласно данным табл. 3 и 4, с упомянутыми поправками, приведены на рис. 2 и 3 вместе с прямыми, отвечающими расчету. На обоих рисунках прямые *1* и кружки относятся к величинам x/x_0 и x/z_0, а прямые *2* и крестики — к y/x_0 и y/z_0. Разброс точек вызван указанной выше неудовлетворительной воспроизводимостью опытов. Из этих рисунков видно, что изменения изотопного состава воды и окислов во время коррозии находятся в качественном согласии с расчетом и, таким образом, подтверждают электрохимический механизм коррозии с кислородной деполяризацией, так как этот механизм положен в основу расчета. Послед-

* Как легко найти из баланса тяжелого кислорода, эти поправки равны

$$\Delta x = x' - x = \frac{A(v-1)}{1+A} x - \frac{zvA}{1+A} y \quad \text{и} \quad \Delta y = y' - y = \frac{v-1}{1+A} y - \frac{zv}{1+A} x,$$

где x' и y' — поправленные x и y; $A = g_1/g_2$; $v = 1/(1-z)$ и z — доля обмена за время опыта, находимая из указанного выше полупериода обмена в 55 час.

ний основывается на том, что реакция идет по суммарному уравнению:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-, \qquad (4)$$

причем продукты коррозии получаются путем присоединения к Fe^{++} ионов гидроксила, образовавшихся с участием газообразного кислорода и находящихся в изотопном равновесии с водой.

В этой работе не рассматриваются промежуточные ступени реакции (4), о которых высказывались разные предположения [1, 2, 9]. В их изучении тяжелый изотоп кислорода также может оказать значительную помощь.

Аналогичными способами нами изучена влажная атмосферная коррозия цинка и магния, что будет предметом следующего сообщения.

ВЫВОДЫ

1. Изучено распределение изотопов кислорода между водой, газообразным кислородом и окислами при влажной коррозии железа в тяжелокислородной воде в присутствии обыкновенного кислорода и в обыкновенной воде в присутствии тяжелого кислорода.

2. Результаты опытов подтверждают электрохимический механизм с кислородной деполяризацией для коррозии железа в 3%-ном растворе $MgCl_2$ в присутствии кислорода.

3. Найдено, что невысушенные продукты коррозии медленно обменивают кислород с водой. При их высушивании обмен сильно замедляется. Для устранения этого затруднения коррозионные опыты велись короткое время с применением масс-спектрометрического изотопного анализа.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
31.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии, Металлургиздат, 1946; Н. Д. Томашов, Теория атмосферной коррозии металлов, Сб. Атмосферная коррозия, Металлургиздат, 1951, стр. 10.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952; А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 21.
3. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **15**, 346, 1941; G. Wagner u. W. Traud, Zf. Electrochem., **44**, 391, 1938.
4. Н. Д. Томашов и Т. В. Матвеева, Журн. физ. химии, **24**, 1281, 1950,
5. Е. И. Донцова, ДАН, **63**, 305, 1948; **85**, 165, 1952.
6. H. E. Watson, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 5884, 1954.
7. А. И. Бродский, С. Г. Демиденко, Л. Л. Стрижак и В. Р. Лечехлеб, Журн. анал. химии, **10**, 256, 1955.
8. И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая, ДАН, **91**, 315, 1953.
9. S. Glasstone a. A. Hickling, Electrolytic Oxydation a. Reduction, London, 1935; Я. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ, 1937; F. Haber a. L. Weiss, Proc. Roy. Soc., **147**, 332, 1934; W. Latimer, The Oxydation States of the Elements, N. Y., 1938; T. P. Hoar, Trans. Electrochem. Soc., **76**, 8, 1939; Н. Д. Томашов, ДАН, **32**, 203, 1941 И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948; З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, **23**, 828, 1949; Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **23**, 441, 714, 1949; А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **23**, 332, 1949; **26**, 216, 1952; И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, **25**, 459, 1951; В. С. Багоцкий и Д. П. Мотов, ДАН, **71**, 501, 1950.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

СВАРКА ТОНКИХ ТЕРМОПАР КОРОТКИМ ИМПУЛЬСОМ ТОКА

А. Г. Аникин

Спаи обычных термопар получают в большинстве случаев при помощи припоя или олова, т. е. вводят третий металл для контакта двух основных металлов термопары.

Для более точных измерений спаи термопар получают без третьего металла, сваривая проволоки термопар в пламени электрической дуги (обычно под слоем флюса).

Высокая температура электрической дуги приводит к тому, что сварку термопар, даже из толстых проволочек (толще 0,3 мм), надо вести очень короткое время, которое без добавочных приспособлений трудно точно регулировать; в большинстве случаев это приводит к тому, что спай получается в виде шарика, имеющего диаметр в 2—3 раза больше диаметра свариваемых проволок. Для микрометодики термического анализа нужны термопары из проволочек тоньше 0,1 мм и без шарика в месте спая. Поэтому появилась необходимость в разработке более простых и надежных способов сварки тонких термопар.

Одним из таких способов является метод сварки тонких термопар коротким импульсом тока. Принцип способа описан А. Ф. Иоффе [1] и К. В. Чмутовым [2]. В 1950 г. способ описан автором [3]. В настоящей статье этот способ описывается в улучшенном варианте.

Нами применяется батарея конденсаторов емкостью порядка 20 μF, которая заряжается постоянным током с напряжением 100—200 V. В разрядную цепь кроме проволочек термопары вводится реостат, при помощи которого регулируется разрядный ток в зависимости от диаметра свариваемых проволочек. Как правило, чем меньше диаметр проволочек, тем, при прочих равных условиях (зарядном токе и емкости конденсатора), общее сопротивление разрядной цепи должно быть больше. Схема (рис. 1) состоит из двух частей — зарядной и разрядной.

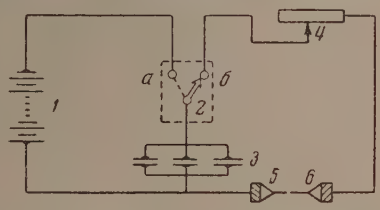


Рис. 1. *1* — источник постоянного тока на 200 V; *2* — ключ; *3* — конденсатор на 20—30μF; *4* — реостат на 200—400 Ω; *5* и *6* — зажимы-контакты для свариваемых проволочек

Зарядка цепи производится замыканием ключа (в положение *а*), с последующим размыканием (в положение *б*). Сварка происходит в момент замыкания цепи касанием торцов свариваемых проволочек (при этом зарядная часть обязательно должна быть разомкнута, иначе проволочки после сварки сгорят); между концами проволочек образуется кратковременная электрическая дуга, которая и сваривает их. Лучший спай термопары получается, когда во время сварки проволочки касаются точно торец в торец, при этом удается получать спаи того же диаметра, что и диаметр исходных проволочек.

Однако для проволочек тоньше 0,1 мм трудно сделать такое точное касание торцов проволочек без добавочного приспособления (рис. 2), которое состоит из двух зажимов: один из зажимов для проволочки делается подвижным в направлении сближения проволочек. Это достигается тем, что зажим имеет направляющие, которые обеспечивают движение торца второй проволочки навстречу торцу первой проволочки (укрепленной в неподвижном зажиме) с точностью до $^1/_{10}$ от диаметра свариваемых проволочек. Чем тоньше свариваемые проволочки, тем тщательнее должны быть выполнены зажимы для них, для обеспечения хорошего контакта (рис. 2). Процесс сварки состоит в следующем.

1. Хорошо зачищенные свариваемые проволочки закрепляют в зажимах.

2. Свариваемые концы проволочек располагают так, чтобы они на расстоянии 10—15 мм составляли одну прямую, параллельную движению второго зажима в его направляющих.

3. При разряженной цепи движением подвижного контакта приводят свариваемые концы в соприкосновение и при помощи лупы добиваются их касания торец в торец.

4. Подвижной зажим отводят назад так, чтобы между свариваемыми концами проволочек получалось расстояние около 1 мм.

5. Заряжают конденсатор (замыкая и размыкая ключ).

6. При разомкнутой зарядной цепи подвижной зажим двигают до касания концов проволочек. В момент их касания происходит сварка.

7. Если проволочки сварились, то качество спая проверяют, рассматривая спай в хорошую лупу, тем большей кратности, чем тоньше проволочки (для проволочек 0,05—0,1 мм достаточно лупы × 10). При хорошем внешнем виде спая проверяют его контакт при помощи тестера или омметра: если при этом сопротивление цепи не больше сопротивления составляющих ее проволочек, спай получился удовлетворительным.

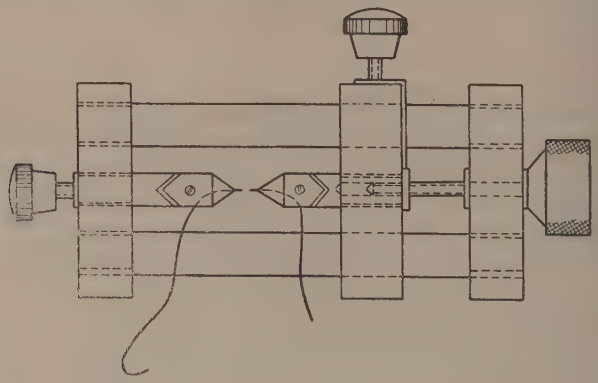


Рис. 2

Если при касании концов проволочек искра проскочит, а спая не получится (это бывает при очень медленном сближении проволочек, когда искра успеет проскочить до соприкосновения концов проволочек), то перед повторением сваривания следует обрезать концы проволочек на 0,5—1 мм от спая, так как на некоторых проволочках получается шарик (большей частью на проволочках с низшей температурой плавления) или окисная пленка (например, на константане).

Описанный метод позволяет получать спаи тонких проволочек, если термопара изготовляется из проволочек одинакового диаметра, как это делается в обычных термопарах. Однако для наиболее точных термопар составляющие их проволочки должны удовлетворять известному соотношению [4]:

$$\frac{S_1}{S_2} = \sqrt{\frac{\nu_1 \rho_2}{\nu_2 \rho_1}},$$

где S_1, S_2 — площади поперечных сечений проволочек, ν_1, ν_2 — коэффициенты теплопроводности проволочек, ρ_1, ρ_2 — сопротивления проволочек.

Это приводит для большинства термопар к существенному различию диаметров двух проволочек термопары. Так, для выполнения этого соотношения в случае термопары медь-константан при диаметре медной проволочки около 0,05 мм диаметр константановой проволочки должен быть более 0,3 мм. В этом случае описанным методом не удается получить спая, так как искра, достаточная для сварки более тонкой и более низкоплавкой медной проволочки, более толстую и более высокоплавкую константановую проволочку нагревает недостаточно для сварки. В этом случае более толстую и высокоплавкую проволочку перед сваркой нужно дополнительно нагревать. Это можно сделать при помощи нагревателя из куска константановой или нихромовой проволоки, диаметром 0,5—1,0 мм, длиной 1—2 см, который включен в цепь источника тока ~100 V и реостата на 50Ω, рассчитанного на ток 8—10 A. На этот нагреватель помещают более толстую и высокоплавкую из свариваемых проволочек термопары на расстоянии 2—3 мм от свариваемого конца (это обычно делается на неподвижном контакте) и затем, замкнув цепь нагревателя при полностью введенном реостате, выводят его, пока нагреватель не накалится до видимого свечения (красное или белое каление), при этом и прижатый к нагревателю конец свариваемой проволочки также разогревается. После этого ведут сварку, как описано выше. В пробных опытах подбирается нужная сила тока в цепи нагревателя; время между началом нагрева

проволочек на нагревателе и сваркой должно быть как можно меньше, так как иначе проволочка может покрыться тонкой окисной пленкой, что ухудшит качество спая. После получения спая и двух указанных проверок его качества (визуально и по сопротивлению цепи) проверяют его на механическую прочность—хороший спай должен быть почти так же прочен, как более слабая из свариваемых проволочек. Это делают оттягиванием спая в сторону концом пинцета.

Последняя проверка качества спая производится при градуировке термопары.

Этот метод может быть применен не только для сварки проволочек из разных металлов, как это бывает при изготовлении термопар, но и при сварке проволочек из одного и того же металла, равного или различного диаметра.

Наконец, этот способ удобен, если надо получить спаи в уже готовой конструкции, когда готова вся цепь, кроме спая термопары или контакта одинаковых проволочек.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Иоффе, Техника физического эксперимента, М., Гостехиздат, 1929.
2. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, М., ОНТИ, 1937.
3. А. Г. Аникин, Микрометодика термического и структурно-термического анализа органических веществ. Диссертация, М., ИОНХ, 1950.
4. М. Н. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.

ДИСКУССИЯ

ПО ПОВОДУ ОДНОГО УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

С. В. Маркевич

Считаю необходимым сделать ряд замечаний по статье М. М. Павлюченко «Об одном случае кинетики гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых веществ», опубликованной в Журнале физической химии.

В этой статье М. М. Павлюченко пишет: «Несмотря на большое число теоретических работ, посвященных кинетике гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых тел, рассматриваемый нами (т. е. М. М. Павлюченко) ниже случай в литературе не приводится» [1].

В действительности, однако, это не так. Все основные отправные положения, метод теоретического исследования и, самое главное, основные уравнения заимствованы М. М. Павлюченко без всякого упоминания первоисточника из работы Бредли, Кольвина и Юма, опубликованной ими еще в 1932 г. [2].

Обратимся к сопоставлению этих двух работ.

Основными положениями, принятыми в работе Бредли, Кольвина и Юма [2], являются следующие:

Допустим, мы имеем твердое тело, состоящее из кристаллитов, например плоскопараллельных пластинок. Толщина пластинки пусть будет θ, а площадь грани A. Если имеет место процесс разложения таких пластинок, то центры (точки) разложения появляются не внутри пластинок, а на их поверхности. Далее, принимается, что число центров, вступающих в реакцию, и доля прореагировавшей поверхности в течение интервала времени dt подчиняются закону мономолекулярных реакций

$$-dn_t = kn_t dt, \tag{1}$$

где k — константа; отсюда

$$n_t = n_0 e^{-kt}, \tag{2}$$

и число активных точек, где произошло образование ядер, равно

$$n_0 (1 - e^{-kt}). \tag{3}$$

Особенностью теории авторов является предположение, что реакция, начавшись на поверхности, протекает с постоянной линейной скоростью (u). Площадь поперечного сечения ($\sigma = 2A$) зоны проникновения остается величиной постоянной. Иными словами, прореагировавший объем имеет вид удлиняющегося с течением времени цилиндра с постоянным основанием.

Исходя из указанных предположений, авторы получают математическое выражение для общего объема прореагировавшего вещества ко времени t_2:

$$V_{t_2} = 2Aun_0 \left(t_2 + \frac{e^{-kt_2} - 1}{k} \right) \tag{4}$$

И вот через 23 года, после того как была напечатана указанная работа, появляется статья М. М. Павлюченко, заимствующего основные идеи, концепции и уравнения вышеуказанных авторов.

Вот что пишет М. М. Павлюченко:

«Допустим, что кристаллы реагирующих веществ имеют форму пластинки, и реакция начинается на отдельных центрах, расположенных на поверхности одной из граней пластинки.

Начавшаяся от активного центра реакция распространяется в одном направлении вглубь кристалла с постоянной линейной скоростью. Число центров, вступающих в реакцию, и доля прореагировавшей поверхности подчиняются закону мономолекулярных реакций».

М. М. Павлюченко пишет: «Число вступивших в реакцию активных центров к моменту времени t равно

$$n(t) = n_0(1 - e^{-\varphi t}). \qquad (3')»$$

Считая, что прирост объема прореагировавшего вещества за время dt в момент времени t

$$dV = \sigma u\, dt\, n(t), \qquad (5)^*$$

и принимая в соответствии с этим для объема прореагировавшего вещества за время t выражение:

$$V = \sigma u \int_0^t n(t)\, dt, \qquad (6)^*$$

М. М. Павлюченко получает формулу:

$$V = \sigma u n_0 \left(t + \frac{e^{-\varphi t} - 1}{\varphi}\right), \qquad (4')$$

которая полностью совпадает с формулой Бредли, Кольвина и Юма, за исключением обозначений и некорректностей, допущенных при ее выводе.

Константу скорости в кинетических уравнениях обычно обозначают буквой k; М. М. Павлюченко обозначил ее буквой φ. Площадь сечения, распространяющуюся от активного центра зоны реакции, М. М. Павлюченко обозначает через σ. Однако величина σ физически не может представлять ничего другого, как площадь грани. Характерно, что, обозначая площадь грани через S_0, М. М. Павлюченко не использует этой величины ни в одной из формул. Естественно, что для пластинчатой формы кристаллов, при площади грани A, как это принято в [2],

$$\sigma = 2A. \qquad (7)$$

Кроме некорректности, указанной на стр. 2043 [$dtn(t) \neq n(t)dt$], М. М. Павлюченко вообще неправильно записывает формулы (5) и (6). Правильные выражения имеют вид:

$$dV = \sigma u (t - T) \frac{dn}{dT} dT \qquad (5')$$

и

$$V = \sigma u \int_0^t (t - T) \frac{dn}{dT} dT, \qquad (6')$$

где T — время начала вступления в реакцию отдельных центров, а t — время, в котором прореагировал объем V.

Если при выводе выражения (4') М. М. Павлюченко, исходя из неверных формул (5) и (6), получил правильный результат, то это объясняется исключительно случайным совпадением значений двух определенных интегралов, взятых от неправильного выражения (5) (использованного М. М. Павлюченко) и от правильного выражения (5'). В дальнейшем при выводе уравнения для конечной части кривой, на протяжении которой скорость спадает, М. М. Павлюченко, как мы покажем ниже, уже не получает правильного результата вследствие допущенной им аналогичной, а также еще других ошибок.

Итак, ни в основных концепциях, ни в основной формуле (4) никакого различия с первоисточником нет, изменены только обозначения.

Для периода спадания скорости реакции Бредли, Кольвин и Юм дают уравнение:

$$\alpha_{t_3} = 1 + \frac{2u}{k\theta}(1 - e^{k\theta/2u})\, e^{-kt_3}. \qquad (8)$$

Здесь α_{t_3} — доля прореагировавшего объема к моменту времени $t_3 > \theta/2u$, где $\theta/2u$, как это легко показать, представляет также время достижения максимальной скорости. Умножая (8) на общий объем исходного вещества $n_0 A\theta$, получаем уравнение (8) в следующем виде:

$$V_3 = n_0 A\theta \left[1 + \frac{2u}{k\theta}(1 - e^{k\theta/2u}) e^{-kt_3}\right]. \qquad (9)$$

---

* Такая запись математически некорректна, так как

$$dtn(t) \neq n(t)\, dt.$$

В обозначениях М. М. Павлюченко это уравнение имело бы вид:

$$V = n_0 \sigma l \left[1 + \frac{u}{\varphi l} (1 - e^{\varphi l/u}) e^{-\varphi t} \right] \tag{10}$$

в то время как М. М. Павлюченко дает выражение:

$$V = \frac{\sigma u n_0}{\varphi} (1 - e^{\varphi l/u}) [1 - e^{-\varphi (t - \tau)}]. \tag{11}$$

Однако последнее выражение является неверным, так как М. М. Павлюченко при выводе этого выражения допустил несколько ошибок.

Исходное дифференциальное уравнение [уравнение (11) его статьи] он записал в форме:

$$dV = \sigma u \, n dt. \tag{12}$$

Первой ошибкой, допущенной при написании этого уравнения, является опущение множителя $(t - T)$, т. е. та ошибка, которая допущена им также при написании уравнения (5).

Второй ошибкой является то, что в уравнение должен входить множитель $\frac{dn}{dT} dT$, а не ndt.

Следующей ошибкой является то, что для n он принимает не выражение (3), а новую формулу

$$n = n_0 e^{-\varphi t} (e^{\varphi l/u} - 1). \tag{13}$$

Наконец, М. М. Павлюченко допускает ошибку в определении нижнего предела интегрирования, полагая его равным l/u, вместо правильного значения $(t - l/u)$. Неудивительно, что, допустив столько ошибок, М. М. Павлюченко получил для периода ниспадающей скорости уравнение, которое отличается от правильного выражения (10), приведенного выше и аналогичного соответствующему уравнению Бредли, Кольвина и Юма.

Академия наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
16.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 28, 2042, 1954.
2. R. S. Bradley, J. Colvin, J. Hume, Proc. Roy. Soc. A, **137**, 531, 1932.

К ВОПРОСУ О РАВНОВЕСНОМ И СТАЦИОНАРНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ВОДОРОДНОГО КАТОДА В УСЛОВИЯХ НЕВОДОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

В. М. Новаковский

В письме в редакцию Журнала физической химии [1] Н. П. Жук поставил вопрос о правильном вычислении обратимых потенциалов водородного и кислородного электродов применительно к случаям коррозии в растворах, соприкасающихся с воздухом. Считая, что эти потенциалы определяются парциальным давлением соответствующего газа в воздухе, он нашел, что равновесный потенциал водородного электрода в таких условиях должен быть на 0,186 V положительнее, чем это принимается обычно.

В дальнейшем, выступая на Всесоюзном совещании по коррозии, Н. П. Жук согласился с тем, что для коррозионных процессов, сопровождаемых выделением водородных пузырьков, равновесный потенциал водородного электрода следует определять, считая давление водорода равным суммарному внешнему давлению. Но в то же время он продолжал настаивать на правильности предложенного им уточнения применительно ко всем случаям, когда при контакте раствора с воздухом водород удаляется от корродирующей поверхности без помощи пузырьков, только за счет диффузии.

В таком сочетании эти утверждения вносят в вопрос недопустимую путаницу, так как правильность одного исключает правильность другого. Если считать, что равновесный потенциал определяется парциальным давлением водорода в атмосфере над раствором, то при данном составе атмосферы эта величина не должна зависеть от того, выделяются ли на корродирующей поверхности пузырьки водорода или нет. Если же этот потенциал правильнее рассчитывать по фактической концентрации (давлению) водорода, которая устанавливается у поверхности металла в результате коррозионного процесса, то, очевидно, при любой конечной скорости этого процесса величина равновесного потенциала водородного катода будет отличаться от названной Н. П. Жуком.

Таким образом, говоря о равновесном потенциале водородного электрода при коррозионном процессе, необходимо строго различать, идет ли речь о потенциале, соответствующем начальной концентрации H_2 (который можно назвать истинно равновесным потенциалом), или о потенциале, отвечающем его фактической стационарной концентрации у поверхности (который в дальнейшем обозначается как «условно равновесный»).

Рассмотрим, к каким результатам приводит предложение Н. П. Жука о расчете равновесного потенциала водородных катодов по парциальному давлению H_2 в воздухе. В тех случаях, когда электролит соприкасается с чистым водородом, давление последнего у электродной поверхности при наложении катодного тока почти не отличается от равновесного. Если и имеет место некоторое пересыщение, необходимое для образования пузырьков газа, то оно не может существенно повлиять на потенциал электрода, поскольку повышению давления водорода в 10 раз соответствует (по уравнению Нернста) сдвиг потенциала всего на 0,029 V. Следовательно, практически вся замеряемая при этом катодная поляризация должна быть отнесена на счет перенапряжения водорода.

Совершенно иначе обстоит дело, когда парциальное давление водорода в газовой фазе ничтожно (как, например, в воздухе). В таком случае стационарное выделение водорода в виде пузырьков может иметь место только после достижения некоторой предельной плотности тока, при которой приэлектродный слой в установившемся режиме окажется насыщенным водородом соответственно суммарному внешнему давлению. Дальнейшее увеличение плотности тока, как и при чисто водородной атмосфере, уже не может существенно повлиять на давление этого газа у катодной поверхности. Но при плотности тока ниже предельной, когда водород удаляется чисто диффузионным путем, каждому значению плотности тока должна отвечать своя стационарная концентрация (и равновесное ей давление) водорода в приэлектродном слое. В свою очередь, каждой концентрации или давлению H_2 при постоянном pH соответствует свое, вполне определенное значение равновесного потенциала водородного электрода.

Следовательно, принимая за равновесный потенциал водородного электрода при коррозии тот, который отвечает парциальному давлению водорода в воздухе, необходимо при исследовании кинетики процесса наряду с перенапряжением выделения водорода учитывать еще и сдвиг потенциала от изменения концентрации водорода в приэлектродном слое, т. е. концентрационную поляризацию.

В отличие от наиболее распространенных случаев концентрационной поляризации, порождаемых изменением концентрации ионов в приэлектродном слое раствора, здесь эту поляризацию можно назвать газовой, поскольку она выражается как э. д. с. концентрационного газового элемента с одним электролитом.

В соответствии с общей теорией таких цепей:

$$\Delta E_{\text{конц}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_i^{H_2}}{p_0^{H_2}}, \tag{1}$$

где $p_0^{H_2}$ — парциальное давление H_2 в атмосфере, а $p_i^{H_2}$ — его стационарное давление у поверхности при плотности тока i.

Если весь катодный ток идет на выделение водорода и если весь водород удаляется за счет диффузии, то при неизменной гидравлической обстановке условием стационарного течения процесса является соблюдение равенства:

$$i = k\left(p_i^{H_2} - p_0^{H_2}\right), \tag{2}$$

где k влючает в себя растворимость водорода, коэффициент диффузии его в растворе и другие параметры диффузионного процесса.

Найдя из (2) значение $p_i^{H_2}$ и подставляя его в (1), получим

$$-\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i}{k p_0^{H_2}}\right). \tag{3}$$

От неизвестной величины k можно избавиться, введя понятие о предельном токе $i_{\text{пред}}$, при котором парциальное давление H_2, соответствующее его концентрации у электрода, равно внешнему давлению P. (Отметим, что эта величина должна быть несколько меньше величины $i'_{\text{пред}}$, при которой можно зафиксировать видимое выделение пузырьков водорода.) Как следует из (2),

$$i_{\text{пред}} = k\left(P - p_0^{H_2}\right). \tag{4}$$

Отсюда

$$-\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i}{i_{\text{пред}}} \frac{P - p_0^{H_2}}{p_0^{H_2}}\right). \tag{5}$$

Поскольку в воздушной атмосфере $p_0^{H_2}$ по сравнению с P есть величина весьма малая (по [2], оно равно $5 \cdot 10^{-7}$ атм), это выражение, практически без ущерба для его точности, может быть упрощено:

$$-\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i}{i_{\text{пред}}} \frac{P}{p_0^{H_2}}\right). \tag{6}$$

Не располагая прямым экспериментальным материалом о величине $i_{\text{пред}}$, можно приблизительно оценить ее на основе сопоставления интересующего нас процесса с процессом катодного восстановления кислорода. По данным Н. Д. Томашова [3], в покоящемся электролите, соприкасающемся с чистым кислородом при атмосферном давлении, предельный ток кислородной деполяризации составляет около 0,1 mA/см², что соответствует скорости коррозии около 1 г/м²час. В энергично перемешиваемом растворе предельный ток возрастает в 10—15 раз, достигая при 2000 оборотах мешалки в минуту 1,5 mA/см².

Между током диффузии водорода и кислорода в растворе при одинаковом движущем перепаде давлений должно существовать соотношение:

$$\frac{i_{H_2}}{i_{O_2}} = \frac{1}{2} \frac{D_{H_2} H_{H_2}}{D_{O_2} H_{O_2}}, \tag{7}$$

где D_{H_2} и D_{O_2} — коэффициенты диффузии растворенных водорода и кислорода, отнесенные к их концентрации; H_{H_2} и H_{O_2} — растворимости этих газов в молях или объемах на объем раствора или, что в данном случае практически то же самое, на объем растворителя: $^1/_2$ — коэффициент, учитывающей число электронов, отдаваемых катодом на каждую образующуюся молекулу H_2 и понизующуюся молекулу O_2.

По [4] при температуре 18°С:

$$D_{H_2} = 4{,}2 \text{ см}^2/\text{сутки}, \quad D_{O_2} = 1{,}6 \text{ см}^2/\text{сутки},$$
$$H_{H_2} = 1{,}8 \text{ и } H_{O_2} = 3{,}2 \text{ объема на 100 объемов воды.}$$

Предельный перепад давлений в обоих рассматриваемых случаях равен 1 атм. Отсюда в спокойном растворе:

$$i_{\text{пред}}^{H_2} = 0{,}07\ \text{mA/см}^2\ (\text{коррозия} \sim 0{,}7\ \text{г/м}^2\text{час}).$$

Соответственно в очень сильно перемешиваемом растворе

$$i_{\text{пред}}^{H_2} = 0{,}07\ \text{mA/см}^2\ (\text{коррозия} \sim 10{,}5\ \text{г/м}^2\ \text{час}).$$

Первая величина вполне согласуется с сообщением Н. П. Жука на Совещании по коррозии (см. выше) о том, что выделение водородных пузырьков на поверхности железа, корродирующего в кислых растворах (имелась, очевидно, в виду коррозия в спокойной жидкости), начинается при скорости растворения, близкой к 1 г/м² час. Следовательно, пересыщение, необходимое для образования водородных пузырьков, действительно, очень невелико, и для приближенных расчетов можно полагать

$$i_{\text{пред}} = i'_{\text{пред}}.$$

Подставляя найденные значения $i_{\text{пред}}$ в уравнение (6), легко показать, что в спокойных жидкостях при скоростях коррозии более $3{,}5 \cdot 10^{-5}$, а в энергично перемешиваемых — более $5 \cdot 10^{-4}$ г/м²час, т. е. во всех случаях коррозии, представляющих какой-либо интерес для практики, уравнение (6) с точностью до одного процента может быть преобразовано в следующее:

$$-\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{i}{i_{\text{пред}}} \frac{p}{p_0^{H_2}}\right). \qquad (8)$$

Уравнение (6) при подстановке в него указанных значений $i_{\text{пред}}$ показывает также, что в противоположность классическим случаям ионной концентрационной поляризации, обычно начинающей сказываться на катоде только при довольно значительных токах, интересующая нас газовая концентрационная поляризация по H_2 наиболее резко растет в области весьма малых плотностей тока, лежащих далеко за пределами, интересными для практиков. Наоборот, при достижении предельной плотности тока, когда ионная концентрационная поляризация на катоде поднимается почти по вертикали, газовая, как уже было упомянуто, вообще перестает меняться.

Выведенные уравнения, а также отмеченные следствия из них позволяют теоретически обоснованно подойти к решению поставленного выше вопроса о том, какая величина должна приниматься за равновесный потенциал водородных катодов при исследовании коррозионных процессов в неводородной атмосфере.

Следует отметить, что совершенно аналогичен вопрос о равновесном потенциале анодного процесса применительно к металлическому аноду, корродирующему в растворе посторонних ионов. Поэтому в значительной своей части дальнейшее обсуждение может быть отнесено и к этому случаю.

Как уже было показано, оперируя с «истинно равновесным» потенциалом, которым предлагает пользоваться Н. П. Жук, необходимо учитывать газовую концентрационную поляризацию. Помимо усложнения в расчетах, такой путь приводит к целому ряду условностей.

Во-первых, судя по литературе, парциальное давление водорода в атмосфере едва ли можно считать точно известной величиной, так как между значениями, приводимыми в различных источниках, имеется расхождение в сотни раз (ср. [2] и [5]). Непосредственный же замер «истинно равновесного» потенциала при очень малых давлениях H_2 практически невозможен вследствие необратимости электрода.

Во-вторых, в результате коррозионного процесса содержание водорода меняется не только в приэлектродном слое, но и в массе раствора и в прилежащих слоях атмосферы, так что к первоначальному давлению водорода относить равновесный потенциал можно также только условно.

Наконец, нередки случаи, когда активный компонент в растворе или атмосфере присутствует лишь в виде не поддающихся определению следов и появляется, по существу, только в результате самого процесса (например, растворение металла в чистой кислоте). В подобных случаях понятие «истинно равновесного потенциала» вообще теряет реальный физический смысл.

В противовес этому «условно равновесный» потенциал, соответствующий стационарной концентрации активного компонента у поверхности работающего электрода, хотя и поддается непосредственному замеру только в редких случаях (при отсутствии химической поляризации), но вполне может быть рассчитан, коль скоро на основе диффузионных закономерностей имеется возможность определить эту вполне реальную стационарную концентрацию. В то же время оперировать с величиной «условно равновесного» потенциала значительно удобнее.

На разобранном примере водородного электрода можно показать, что если концентрация потенциалопределяющего компонента в окружающей среде мала, то «условно равновесный» потенциал электрода во всей практически интересной области скоростей коррозионного процесса перестает быть функцией этой концентрации и определяется только плотностью тока и параметрами диффузионного процесса.

Действительно,

$$E_{\text{у}} = E_0 + \Delta E_{\text{к}}. \tag{9}$$

Имея в виду, что

$$E_0 = RT \ln \frac{[\text{H}^+]}{(p_0^{\text{H}_2})^{1/2}}, \tag{10}$$

и подставляя вместо $\Delta E_{\text{к}}$ его значение из (6), найдем

$$E_{\text{у}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{iP}{i_{\text{пред}}}. \tag{11}$$

К такому же результату можно придти, и не выражая $E_{\text{у}}$ как сумму E_0 и $\Delta E_{\text{к}}$, а непосредственно из определения «условно равновесного» потенциала, учитывая, что при ничтожном парциальном давлении водорода в атмосфере его давление у поверхности может считаться пропорциональным плотности тока

$$p_i^{\text{H}_2} = \frac{i}{i_{\text{пред}}} P.$$

Первый путь вывода был здесь выбран для того, чтобы подчеркнуть, что использование понятия «истинно равновесного» потенциала, усложняя расчет, не изменяет конечного результата.

Уравнение (11), как и все предыдущие, справедливо при $i \leqslant i_{\text{пред}}$. При $i \geqslant i_{\text{пред}}$ (точнее, $i'_{\text{пред}}$) оно в соответствии с тем, что говорилось выше, переходит в уравнение

$$E_{\text{у}} = \sim \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{P^{1/2}}. \tag{12}$$

Итак, в случае коррозии с выделением пузырьков водорода (а это случай, на практике наиболее частый) «условно равновесный» потенциал водородных катодов, независимо от состава атмосферы и скорости процесса, определяется только активностью водородных ионов и суммарным внешним давлением, которое в обычных условиях равно 1 ата. Что же касается скоростей коррозии порядка $10^{-1} \cdot 10^{-2}$ и даже 10^{-3} г/м^2 час при меньших скоростях коррозии (материал даже по десятибалльной шкале считается абсолютно стойким), то в этой области стационарная концентрация водорода у поверхности линейно связана со скоростью процесса, и, следовательно, в этих пределах десятикратному уменьшению скорости должен, при прочих равных условиях, соответствовать сдвиг «условно равновесного» потенциала водородных катодов на 29 mV в положительную сторону.

Исходя из теории замедленного разряда, можно, однако, показать, что при расчете стационарного потенциала водородных катодов, который слагается из условно равновесного потенциала и перенапряжения:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{у}} - \eta, \tag{13}$$

указанная поправка должна исключаться.

Действительно, по теории замедленного разряда [6] катодный ток

$$i_{\text{к}} = i_0 (e^{\alpha F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT}). \tag{14}$$

Если $\alpha = \beta = 1/2$ (наиболее частый случай), то ток обмена:

$$i_0 = k (p^{\text{H}_2})^{1/4} [\text{H}^+]^{1/2}, \tag{15}$$

где p^{H_2} в нашем случае есть давление H_2 у поверхности электрода.

При значительных перенапряжениях, когда вычитаемым в правой части уравнения (14) можно пренебречь, из (14) и (15) следует

$$i_{\text{к}} = k (p^{\text{H}_2})^{1/4} [\text{H}^+]^{1/2} e^{F\eta/2RT}, \tag{16}$$

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln (p^{\text{H}_2}) + \frac{2RT}{F} \ln i_{\text{к}}. \tag{17}$$

Принимая во внимание, что уравнение для «условно равновесного потенциала» согласно определению, может быть представлено в виде:

$$E_{\text{у}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln p_i^{\text{H}_2},$$

найдем

$$E_{\text{ст}} = \frac{2RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{2RT}{F} \ln i - \text{const}. \tag{18}$$

Иначе говоря, в области значительных перенапряжений (практически, во всех случаях, когда перенапряжение связано с плотностью тока логарифмической зависимостью), стационарный потенциал водородного катода определяется только плотностью тока и концентрацией водородных ионов и не зависит от давления водорода в окружающей среде или у поверхности электрода.

В области малых перенапряжений, когда связь между перенапряжением и плотностью тока линейна

$$\eta_{\text{к}} = \frac{RT}{F} \frac{i_{\text{к}}}{i_0}, \tag{19}$$

выражение для стационарного потенциала приобретает более сложный вид:

$$E_{\text{ст}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln p_i^{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \frac{i_{\text{к}}}{k [\text{H}^+]} \frac{1}{p^{1/4}}. \tag{20}$$

Нужно, однако, иметь в виду, что это уравнение может быть справедливо только при условии соизмеримости катодного тока с током обмена, т. е. при небольших токах. В противном случае действительным становится уравнение (18). К такому же следствию приводит сильное уменьшение концентрации водородных ионов или давления газообразного H_2 так как тогда, согласно (15), резко уменьшается ток обмена. поэтому применительно к коррозии в неводородной атмосфере, когда уменьшению тока (в области ниже $i_{\text{пред}}$) соответствует и уменьшение стационарного давления H_2, повидимому, практически всегда и при любом материале катода справедливо (18).

Итак, подробный анализ вопроса показывает, что в подавляющем большинстве случаев, независимо от состава атмосферы и ее давления, расчет стационарного потенциала водородных катодов на поверхности корродирующего металла может без заметной погрешности производиться так, как будто речь идет о поляризации тем же током электрода, находящегося в чисто водородной атмосфере при давлении 1 ата.

Что же касается металлических анодов в постороннем электролите, то в случае металлов, которые растворяются без большой химической поляризации, в расчеты скорости коррозии целесообразно, повидимому (как это фактически и делают некоторые исследователи [7], вводить величину «условно равновесного» потенциала, общий принцип определения которого изложен выше применительно к водородному катоду.

В качестве примера можно рассмотреть вопрос о величине поляризации металла при его катодной защите.

Как уже отмечалось, в растворе посторонних ионов при данных гидравлических и температурных условиях каждой скорости растворения металла соответствует вполне определенное значение «условно равновесного» потенциала, определяемое той концентрацией ионов металла, при которой обеспечивается заданная скорость их диффузионного удаления от поверхности. Таким образом абсолютная остановка растворения металла в электролите, свободном от его ионов, путем катодной поляризации принципиально невозможна. Но, зная растворимость образующейся соли и величину предельного для заданных условий анодного тока, можно, пренебрегая химической поляризацией, рассчитать примерную величину потенциала, соответствующего любой наперед заданной скорости растворения металла (разумеется, меньшей чем предельная). В этом отношении, Н. П. Жук, например, допускает некоторую ошибку, полагая в одной из своих работ [8], что сообщение железу в почве потенциала, отвечающего равновесной концентрации $Fe^{\cdot\cdot}$-ионов в растворе с pH 8—9, соответствует полному прекращению коррозии. На деле это означает, что железо будет корродировать со скоростью, равной скорости растворения образующейся гидроокиси. Этот последний процесс должен, разумеется, сильно зависеть от количества, состава и движения грунтовых вод, и потому чисто теоретический расчет скорости коррозии катодно защищаемого железа в почве едва ли возможен.

Уральский химический институт
Свердловск

Поступила
17.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 18, 188, 1954.
2. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1950. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1954.
3. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
4. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. I. Bd., стр. 248, 763, Berlin, 1923, II Erg — Bd. стр. 198, Berlin, 1931.
5. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1952.
6. А. Н. Фрумкин и др., Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 173.
7. Г. Б. Кларки Г. В. Акимов, Труды Второй конференции по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, т. II, 1943, стр. 37; Н. Д. Томашов, Коррозия и защита металлов, ч. 1, стр. 84, Металлургиздат, 1952.
8. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 28, 1869, 1954.

ПОСЛЕДСТВИЯ ИСТОЛКОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ В МЕТАЛЛАХ ПО И. А. ОДИНГУ

Б. Барановски

И. А. Одингом [1] представлено истолкование процессов: концентрационной (изотермической), термической и, наконец, вызванной градиентом упругой деформации (градиентом напряжения) диффузии в металлах. Количество вещества, продиффундированного через единицу площади, в единицу времени dq/dt, описывается следующим уравнением:

$$\frac{dq}{dt} = -D_* \frac{d\varphi}{dc}\frac{dc}{dx} - D_* \frac{d\varphi}{dT}\frac{dT}{dx} - D_* \frac{d\varphi}{d\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dx}, \tag{1}$$

где φ — термодинамический потенциал диффундирующего компонента, отнесенный к единице массы данной фазы, T — абсолютная температура, c — концентрация, ε — упругая деформация, x — координата. Коэффициент D_* зависит от свойств металла. Если предположить отсутствие в металле градиента упругой деформации, то в случае стационарного состояния, описанного уравнением

$$\frac{dq}{dt} = 0, \tag{2}$$

выражение (1) принимает вид:

$$-\frac{d\varphi}{dc}\frac{dc}{dx} = -\frac{d\varphi}{dT}\frac{dT}{dx}. \tag{3}$$

Уравнение (3) выражает условие равенства химического потенциала диффундирующего компонента в каждом участке неизотермической системы.

Пользуясь известными соотношениями между термодинамическими функциями в случае идеальной системы, можно уравнение (3) представить в виде:

$$\frac{d\ln c}{dT} = \frac{S}{RT}, \tag{4}$$

где S — парциальная молярная энтропия диффундирующего компонента, R — газовая постоянная. Левая часть уравнения (4) отождествляется в стационарном состоянии (2) с так называемым коэффициентом Соре, характеризующим степень распределения компонентов в процессе термической диффузии. Согласно определению коэффициента Соре, можно уравнение (4) написать в виде:

$$\frac{D'}{D} = \frac{S}{RT}, \tag{5}$$

где D' — коэффициент термической диффузии, D — коэффициент концентрационной (изотермической) диффузии. Таким образом, согласно выводам И. А. Одинга, необратимый процесс термической диффузии можно описать при помощи величин, известных в классической термодинамике.

Феноменологические теории ряда необратимых явлений основываются в последнее время на принципах термодинамики необратимых процессов [2—4]. Истолкования явления термической диффузии базируются на этих же принципах [5—7].

В рассмотренном И. А. Одингом примере получается из термодинамики необратимых процессов следующее выражение для коэффициента Соре идеальной системы:

$$\frac{D'}{D} = -\frac{Q^*}{RT^2}, \tag{6}$$

где Q^* — молярная «теплота переноса», изображающая количество теплоты, которую переносит один моль компонента в процессе изотермической диффузии. Величина Q^* связывается обычно с так называемой «энергией переноса» Q уравнением:

$$Q^* = Q - H, \tag{7}$$

где H — молярная, парциальная энтальпия диффундирующего компонента.

Такой же результат получается в теории термической диффузии, основанной на гипотезе Томсона [8,9]. При помощи уравнений (5), (6) и (7) нетрудно доказать, что

сравнение результатов И. А. Одинга и теории, вытекающей из термодинамики необратимых процессов, приводит к равенству:

$$Q = \varphi; \quad Q^* = -TS. \tag{8}$$

Следовательно, введенная в термодинамику необратимых процессов величина Q^* должна совпадать с парциальным, молярным термодинамическим потенциалом диффундирующего вещества.

Уравнение (8) и тем самым теория Одинга выполняются в некоторых, частных случаях. Об этом свидетельствуют результаты измерений начальных термоэлектродвижущих сил некоторых гальванических элементов, содержащих твердый электролит [10, 11]. Но уже в водных растворах электролитов уравнение (8) не соблюдается. Мало вероятно, чтобы это отклонение было вызвано неточностью принятых значений чисел гидратации [11].

Уравнения (8) могут быть в некоторой степени объяснены при помощи принципа «термического взаимодействия» Гольтана [10, 12]. Этот принцип является результатом применения энергетики Бренштедта к гипотезе Томсона, согласно которой потеря «работы», вызванная диффузией в неизотермической системе, может быть частично или полностью компенсирована переносом свободной энтропии в противоположном направлении. Это отвечает, согласно И. А. Одингу, стремлению накапливания частиц в местах с более высокой температурой.

Согласно Гольтану, соблюдение уравнения (8) означает полную компенсацию энтропии.

В наиболее общих рассуждениях «теплота переноса» Q^*, изображающая количественно процесс термической диффузии в любом агрегатном состоянии, является величиной кинетической, которая только в некоторых частных случаях совпадает с уравнением (8) и, таким образом, с величинами, известными из классической термодинамики [13].

Поэтому более полные определения «теплоты переноса» основаны на кинетических теориях [14—17], которые связывают эту величину с энергиями активации элементарных процессов переноса. С этой точки зрения обсуждается в последнее время направление термической диффузии в кристаллах [18—20].

В выводах И. А. Одинга не видно препятствий к применению его теории при описании процесса термической диффузии не только в твердой, но и в других фазах. Но кажется мало вероятным, будут ли результаты И. А. Одинга хорошо описывать многообразный характер процессов термической диффузии в жидких системах, особенно в смесях органических жидкостей [21, 22].

На основе выше приведенного можно предположить, что теория термической диффузии И. А. Одинга [1], основанная на равенстве химических потенциалов в неизотермических системах, может лишь в частных случаях привести к удовлетворительным результатам.

Ягеллонский университет
Кафедра теоретической химии
Краков (Польша)

Поступила
27.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Одинг, ДАН, **86**, 67, 1952.
2. K. G. Denbigh, The Thermodynamics of the Steady State, Methuen Mon., London, 1951.
3. S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1951.
4. R. Haase, Erg. Exakt. Naturwiss., **26**, 56, 1952.
5. S. R. de Groot, L'effet Soret, Amsterdam, 1945.
6. S. R. de Groot, Journ. Phys. Rad. (8), **8**, 193, 1947.
7. R. Haase, Zs. Elektrochem., **54**, 450, 1950.
8. E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., **48**, 1482, 1926.
9. C. Wagner, Ann. Phys., **3**, 629, 1929.
10. H. Holtan, Journ. Chem. Phys., **19**, 519, 1951.
11. H. Holtan, Electric Potentials in Thermocouples and Thermocells, Utrecht, 1953.
12. H. Holtan, Acta Chem. Scand., **8**, 402, 1954.
13. P. Mazur, Journ. Chem. Phys., **19**, 1431, 1951.
14. K. Wirtz, Ann. Phys., **36**, 295, 1939.
15. K. Wirtz, Phys. Zs., **44**, 211, 1943.
16. K. Wirtz, Zs. f. Phys., **124**, 482, 1948.
17. K. G. Denbigh, Trans. Farad. Soc., **48**, 1, 1952.
18. A. D. Le Claire, Phys. Rev., **93**, 334, 1954.
19. J. A. Brinkman, Phys. Rev., **93**, 345, 1954.
20. W. Shockley, Phys. Rev., **93**, 345, 1954.
21. A. L. Jones, Petr. Process, **6**, 152, 1951.
22. A. L. Jones, E. C. Milberger, Ind. Eng. Chem., **45**, 2689, 1953.

О СТАТЬЕ М. Г. ВЛАДИМИРОВОЙ И А. А. ФОТИЕВА [I]

С. И. Якубсон

Работа М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева «Исследование величины удельной электропроводности системы $C_6H_5NO_2$—$AlCl_3$—LiCl» [1] была опубликована в Журнале физической химии.

Прежде всего отметим, что авторы мало знакомы с электрохимическими исследованиями галогенидов алюминия с щелочными солями в нитробензольных растворах, которыми особенно много занимался В. А. Плотников и его сотрудники. Эти работы были опубликованы в различных журналах в виде статей и обзоров [2]. Между тем богатая литература по исследованию тройных систем в неводных растворителях, в том числе и систем с галогенидами алюминия, сведена у авторов к двум ссылкам.

По сути самой работы укажем следующее.

Как известно, все препараты, служащие для измерения электропроводности, необходимо подвергать самой тщательной очистке. Авторы брали технический нитробензол и «неоднократно» перегоняли его при температуре 208° ±2°. В техническом нитробензоле могут быть различные примеси, в том числе и примесь воды. Одной перегонкой, без соответствующей очистки и осушки, нельзя получить чистый нитробензол, пригодный для измерений электропроводности. Для этой цели отбираются фракции, точно соответствующие температуре кипения чистого вещества при данном давлении, а не в интервале двух градусов, как это делали авторы.

Хлористый алюминий заводской марки также, конечно, не соответствует требованиям точного эксперимента. Такой препарат может содержать и несомненно содержит различные примеси и, вероятно, несколько гидролизован.

Хлористый литий заводской марки также не очищался, а только прокаливался.

Естественно, что с такими препаратами величины удельной электропроводности, полученные авторами, не могут быть надежными. И действительно, если сравнить значения удельной электропроводности для двойной системы $AlCl_3$ — $C_6H_5NO_2$, полученные В. А. Плотниковым и Р. Г. Вайсберг [3], то для приблизительно одинаковых концентраций значения М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева в полтора - два раза выше, чем у В. А. Плотникова, что видно из следующей таблицы.

Данные Владимировой и Фотиева		Данные Плотникова и Вайсберг	
Конц.	$\varkappa \cdot 10^3$	Конц.	$\varkappa \cdot 10^3$
7,55	1,91	7,68	1,19
10,05	2,01	10,45	1,40
11,80	2,09	11,73	1,46
14,30	2,08	14,70	1,52

Несомненно, повышенные значения у М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева надо отнести за счет загрязненности препаратов.

На стр. 661 [1] авторы пишут: «... при выпаривании нитробензола из смеси хлоридов алюминия и лития остается большое количество... пористой, рыхлой черной массы...». Непонятно, что этим опытом авторы хотели доказать, для чего производилось выпаривание? Известно, что при нагревании таких растворов они осмоляются, а при выпаривании остаются продукты осмоления.

На стр. 660 [1] читаем: «возрастание удельной электропроводности с увеличением концентрации хлористого лития при постоянном содержании хлористого алюминия приводит к выводу, что литий в комплексном соединении является катионом, а алюминий входит в состав комплексного аниона».

По увеличению электропроводности никак нельзя судить о составе ионов — это общеизвестно.

Криоскопические исследования с аналогичной системой $AlBr_3$ — МеГ — $C_6H_5NO_2$, проведенные Я. Ф. Меженным и П. П. Туровым [4] (где Ме — металл, Г — галоид), позволили авторам установить, что бромистый алюминий в нитробензоле находится в мономерном состоянии; при введении в такой раствор галогенида щелочного металла к $AlBr_3$ присоединяется металл или галоид.

З. А. Шека измерением чисел переноса [5] показала, что «... катионами в этих растворах являются ионы щелочного металла (K^+) и сольватированный ион алюминия, а также сложные катионы, содержащие больше одного атома щелочного металла в ионе, возможно сольватированные растворителем». Схема диссоциации систем $AlBr_3$ — МеГ—$C_6H_5NO_2$, таким образом, неоднократно изучалась и она не так проста, как это представляется авторам.

На стр. 661 [1] авторы так объясняют максимум на кривой электропроводности: «... в системе образуется комплекс типа $[nLiCl \cdot AlCl_3 \cdot 10C_6H_5NO_2]_m$, который при увеличении концентрации хлористого алюминия и хлористого лития образует полимеры типа $[nLiCl \cdot AlCl_3 \cdot 10C_6H_5NO_2]_m$.

Этот состав ничем не обоснован; неизвестно, чему равны n и m, почему именно 10 мол. $C_6H_5NO_2$ приходится на группу $nLiCl \cdot AlCl_3$.

Внимательное знакомство со статьей приводит к выводу, что авторы не познакомились с многочисленными исследованиями, относящимися к изучаемому вопросу, неумело поставили эксперимент и материал оформили на низком теоретическом уровне.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
24.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Владимирова и А. А. Фотиев, Журн. физ. химии, 29, 658, 1955.
2. Я. А. Фиалков, Усп. химии, 15, 485, 1946; И. Л. Кацнельсон, С. И. Якубсон, Зап. Ин-та химии АН УССР, 5, 387, 1938; В. А. Плотников, Зап. Ин-та химии АН УССР, 5, 271, 1938; Б. А. Плотников и И. М. Подорван, Журн. общ. химии, 3, 782, 1933; Б. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн, Журн. общ. химии, 7, 372, 1937; В. А. Плотников и И. Б. Бармашенко, Зап. Ин-та химии АН УССР, 7, 443, 1941.
3. В. А. Плотников и Р. Г. Вайсберг, Зап. Ин-та химии АН УССР, 3, 337, 1936.
4. Я. Ф. Меженный и П. П. Туров, Зап. Ин-та химии АН УССР, 5, 85, 1938.
5. З. А. Шека, Укр. хим. журн., 15, 493, 1950.

ОТВЕТ Г. К. БОРЕСКОВУ

Н. И. Кобозев

Обсуждаемые опыты Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова [1] по определению поверхности адсорбированной платины имеют интерес в той мере, в какой они могут служить основой для суждения о физическом состоянии платины при катализе, т. е. о природе активных центров.

Атомная природа этих центров, установленная в наших исследованиях различными методами [2], свидетельствует о неправильности «кристаллической» теории гетерогенного катализа.

Понятны попытки исследователей, придерживающихся этой теории, защитить свои взгляды и привести экспериментальные аргументы в их пользу. Именно этой цели служит разбираемая работа Г. К. Борескова с сотрудниками.

Таким образом настоящая дискуссия по существу шире своего прямого предмета и касается физической природы активных центров гетерогенных катализаторов. Г. К. Боресков с сотрудниками считают, что их опыты доказывают наличие кристаллической и отсутствие атомарной фазы платины у адсорбционных катализаторов Pt/SiO_2 даже при слабых заполнениях поверхности. Отсюда они делают вывод, что во всей области заполнений носителем каталитической активности является кристаллическая фаза, что без кристаллов нет катализа.

В своей заметке [3] я показал, что несовершенство примененного метода не дает возможности сделать количественные выводы о состоянии адсорбированной платины, качественная же картина [несмотря на жесткие условия восстановления, примененные авторами (550° С), при которых частичная кристаллизация слоя становится уже неизбежной], свидетельствует о значительной атомизации платины на носителе.

Три основных недостатка делают адсорбционный метод Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова не пригодным для решения поставленной задачи. Недостатки эти следующие: 1) полная поверхность платины вычисляется по изотермам, не достигающим насыщения; 2) допускается независимость хемосорбции водорода от физического состояния адсорбирующей поверхности — от величины кристаллов, степени их нарушения, наличия аморфной фазы и пр.; 3) измерение адсорбции само по себе не достаточно для установления соотношений между кристаллической и атомной фазой, так как оно дает одно уравнение, по меньшей мере, с двумя неизвестными (если не учитывать различия адсорбции на разных кристаллах и разных атомных группах):

полная адсорбция = адсорбции на кристаллической фазе + адсорбция на атомной фазе

Первое допущение ведет к серьезной неточности, второе представляется просто невероятным и ошибочным, третье же обстоятельство делает результаты Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова совершенно неопределенными.

Г. К. Боресков с сотрудниками просто отбрасывают второе слагаемое, т. е. заранее считают, что на поверхности нет ничего, кроме кристаллов платины. Разумеется, это не дает решения уравнения (1) и ведет лишь к искусственному преуменьшению средних, вычисленных из адсорбции, размеров кристаллов платины.

Результаты, полученные на основе указанных допущений, конечно, не могут претендовать на близость к реальности.

Вместе с тем у Г. К. Борескова [1] отмечен один интересный и важный факт, который ясно указывает на наличие атомной фазы: это — укрупнение среднего (эффективного) размера кристаллов платины при прогреве образцов Pt/SiO_2 до 600° С и выше. Как я указывал в своей заметке [3], такой рост кристаллов на поверхности носителя при ее малых заполнениях металлом возможен только за счет существующей на носителе атомной фазы, так как иначе придется допустить распад малых кристаллов на адсорбированные атомы, что термодинамически невозможно.

В той заметке [3] по этому вопросу я также указывал, что наблюдения за ростом кристаллов на поверхности носителя, выполненные А. Б. Шехтер и И. И. Третьяковым, являются непоказательными, так как эти авторы никак не могли при помощи использованного ими электронного микроскопа заметить атомную и субкристаллическую фазу на носителе.

Однако в своем письме [4] Г. К. Боресков без каких-либо расчетов принимает возможность этого процесса вследствие будто бы весьма большого давления пара над меленькими кристалликами платины. При этом Г. К. Боресков, видимо, упускает

из виду, что его допущение о нестабильности малых кристаллов на адсорбенте (по существу оно разбирается ниже) уничтожает сам предмет дискуссии, так как этим допускается существование адсорбированной атомной фазы как термодинамически необходимого компонента системы [металл + носитель].

Однако допущение Г. К. Борескова о такой равновесной диссоциации малых кристаллов не выдерживает количественной проверки.

Это непосредственно следует из работы О. М. Полторака по термодинамике кристаллических катализаторов [5], в которой показывается, что для равновесно-ограненных кристаллов (подчиняющихся закону Кюри-Вульфа) вероятность выхода атома из решетки на поверхность грани незначительна даже для очень мелких кристаллов (~20 Å, т. е. 6—7 атомов на ребре). Тем меньше, очевидно, эта вероятность для перехода из грани кристалла на носитель. Реальные кристаллы с повышенной поверхностной энергией показывают значительное равновесное самообрастание атомной фазой, но опять-таки на собственных гранях. Замечу здесь же, что термодинамически обязательная атомизация мелких реальных кристаллов отчетливо обнаруживает теоретическую несостоятельность представлений Г. К. Борескова о независимости каталитических и адсорбционных свойств поверхности от ее физического состояния.

Расчет показывает, что даже для очень мелких реальных кристаллов теплота испарения в случае платины не снижается ниже ~100 ккал/г-атом (против 130 ккал для больших кристаллов). Следовательно, для перехода атомов даже от малых кристаллов на носитель потребовалась бы огромная энергия их связи с носителем порядка 70—80 ккал/г атом, при которой атомы все равно не смогли бы заметно перемещаться по поверхности (см. [3]).

Резюмируя, можно сказать, что ответ Г. К. Борескова не дает оснований изменить уже высказанную точку зрения о непригодности его адсорбционного метода для количественных суждений о строении адсорбционных катализаторов; качественно же эти данные говорят о значительной атомизации платины.

Кроме опытов А. П. Карнаухова, Г. К. Боресков ссылается еще на данные В. С. Чесаловой [6], которые, по его мнению, также свидетельствуют об активности именно кристаллической фазы при катализе. Вкратце эти данные сводятся к тому, что удельная активность платиновых катализаторов (при окислении SO_2 в SO_3), т. е. активность, отнесенная к поверхности, не зависит от состояния этой поверхности, будет ли это Pt на силикагеле, губчатая платина, проволока, сетка, фольга. Кроме того, согласно данным диссертации В. С. Чесаловой, удельная активность нанесенных катализаторов Pt/SiO_2 не зависит также и от заполнения.

Словом, по Г. К. Борескову, удельная каталитическая активность данного вещества есть его характерная константа вроде плотности, точки плавления и пр.

Отсюда делается вывод, что при катализе активны кристаллы, и притом независимо от своих размеров (с учетом поверхности) и, вообще, от физических свойств. Эти выводы являются совершенно неправдоподобными, противоречащими общим принципам физики (статистике, термодинамике, теории твердого тела) и всему каталитическому опыту.

Отмечу, что в отношении таких активных функций твердого тела, как люминесценция, проводимость, фоточувствительность, окраска, достигнуто общепринятое представление, что все эти свойства связаны с дефектами решетки (Шоттки или Френкеля) и с примесями; идеальные же кристаллы являются неактивными. Г. К. Боресков хочет уверить, что каталитические свойства твердых тел составляют исключение и в равной мере присущи любому состоянию кристаллов.

Подробный разбор тех данных, на основе которых делаются эти выводы, не входит в нашу задачу, да и невозможен, так как эти данные неопубликованы.

Отмечу лишь несколько обстоятельств, которые обнаружило знакомство с диссертацией В. С. Чесаловой:

Вопреки неоднократным указаниям, которые мы делали о невозможности добиться равномерной адсорбции хлороплатината при использовании крупнозернистых носителей, В. С. Чесалова использовала именно такой носитель (размер зерен 4—5 мм). Поэтому она имела резкий спад концентрации Pt по глубине зерна и отсюда неравномерную величину заполнения. Этим, а также высокими температурами прогрева катализаторов (~ 600° С) объясняется присутствие в ее образцах кристаллической Pt, в то время как В. И. Шехобалова [7], работая с измельченным силикагелем, получила рентгеноаморфные образцы до 4% содержания Pt. Попытка доказать равномерность пропитки при помощи фотографии зерен рентгеновскими лучами неубедительна, так как на темном фоне практически невозможно заметить более темную каемку металла, если бы она и была. Длительная адсорбция хлороплатината (в течение 24 суток) также ничего не могла дать вследствие своей необратимости.

Вывод о независимости удельной активности Pt на SiO_2 от степени заполнения был получен путем следующего странного приема: строился график зависимости логарифма константы скорости от логарифма заполнения ($\lg K$ по $\lg\alpha$) и из него (по тангенсу угла) определялся тот показатель степени, который характеризует зависимость K от α. Поскольку угол был близок к 45°, то отсюда делался вывод о близости этого показателя к единице, т. е. о прямой пропорциональности между K и α или о постоянстве K/α.

Если отбросить этот ненужно окружной путь и попросту отложить удельную

активность (т. е. K/α) как функцию α, то получим кривую, по типу вполне сходную с теми, которые получили мы с В. И. Шехобаловой и И. В. Крыловой [7] для окисления SO_2 в SO_3 на тех же катализаторах, а именно — показывающую закономерный спад удельной активности при малых заполнениях, характерный для одноатомного ансамбля (Pt_1).

Постоянство удельной активности разных видов платины нужно считать фикцией, так как не существует единообразного и надежного способа определения поверхности столь разных катализаторов, как Pt/SiO_2, при малых заполнениях, губчатая платина, проволока, фольга. О ненадежности адсорбционного определения поверхности нанесенных катализаторов уже говорилось выше. Что касается массивных катализаторов (проволока, фольга, сетка), то их истинную поверхность Г. К. Боресков и В. С. Чесалова фактически принимали равной геометрической *.

Неопределенность поверхности массивных катализаторов, естественно, обуславливает и неопределенность расчета активности единичного атома платины на поверхности этих катализаторов, который приводит Г. К. Боресков в своей статье. То большое значение, которое, видимо, придает этому расчету Г. К. Боресков,—по его мнению, в нем «еще разительней выступают противоречия между выводами теории ансамблей и данными опыта» и ничто «не спасет теорию ансамблей» — заставляет остановиться на нем подробней, хотя заранее ясно, что этот расчет не способен иметь количественной силы и не может служить основанием для столь радикальных выводов.

Используя данные В. С. Чесаловой и принимая, что истинная поверхность платиновой проволоки практически совпадает с геометрической (см. выше) и равна 1800 см², Г. К. Боресков получает для активности одного атома платины на поверхности проволоки величину $3{,}3\cdot10^{-17}$% (при 450°С).

Согласно данным В. И. Шехобаловой и И. В. Крыловой [7] по активности разведенных слоев Pt на SiO_2, активность одноатомного платинового центра, рассчитанная по теории ансамблей, составляет от $3{,}6\cdot10^{-18}$% до $3{,}2\cdot10^{-17}$%, т. е. величину того же порядка (более чем о согласии порядков здесь, конечно, наивно думать), что и полученная Г. К. Бересковым.

Непонятно, какое «разительное противоречие», столь губительное для теории ансамблей, усмотрел Г. К. Боресков в этом расчете?

Нужно сказать, что при обсуждении своего расчета он допустил некоторый произвол и из двух приведенных нами значений активности Pt_1, взял наименьшее, что позволило ему говорить о десятикратном расхождении его и нашей величины.

Но, даже оставив в стороне это обстоятельство, ясно, что схождение в пределах одного порядка при подобных расчетах нужно признать подтверждающим, а не опровергающим результатом. Если же учесть не «электрохимическую», а реальную дисперсность поверхности проволоки (особенно уже тренированной на катализе), то величина, даваемая Г. К. Бересковым, уменьшится в несколько раз (возможно, в несколько десятков раз) и будет совпадать с величинами, полученными нами**: $3{,}6\cdot10^{-18}$ (получено нами), $3{,}3.10^{-17}$ (получено Бересковым); $3{,}2.10^{-17}$ (получено нами).

Укажу, что еще ранее нами была сопоставлена активность отдельного ансамбля Fe_3 (при синтезе аммиака) на адсорбционных катализаторах (Fe/уголь, Fe/Al_2O_3, Fe/асбест) и на кристаллическом железе. Это сопоставление можно было произвести с достаточной точностью, так как для кристаллического железного катализатора была известна истинная поверхность и ее доля, занятая активными ансамблями [2]. Было получено превосходное совпадение активности отдельного ансамбля во всех случаях: на угле—10,5, на асбесте—6,0, на алюмогеле —6,5, на кристаллах железа—6,65.

Этот случай замечателен почти полным отсутствием влияния носителя на активность ансамбля Fe_3. В случае более простых ансамблей это влияние значительно сильней и может достигать одного порядка и даже более [2].

---

* Для определения степени шероховатости применялось определение емкости двойного слоя на этих поверхностях переменно-точным методом. Были получены коэффициенты шероховатости 1,1 для проволоки и 1,3 для фольги, т. е. фактическое совпадение активной поверхности с геометрической. Непригодность емкостного и, вообще, электрохимического метода для определения истинной поверхности металлов очевидна, так как двойной слой по электростатическим причинам (расталкивание) неспособен повторить микрорельеф поверхности с мелкой шероховатостью. Например, нами было найдено [8], что для одинаковой активации катодов из гладкой и платинированной платины (у которых истинная поверхность отличается в десятки или даже сотни раз) требуется электролитически высадить практически одинаковое количество ртути. Очевидно, поляризационная, электрохимическая поверхность металла, доступная силовым линиям, является не всей истинной поверхностью, а лишь поверхностью касания с плоскостью, которая не должна сильно зависеть от степени разрыхленности металла.

** Расчет Г. К. Бересковаимеет тот интерес, что показывает высокую степень заполнения поверхности массивного платинового катализатора (проволоки) атомной фазой. Этот факт хорошо согласуется с очень мелкой мозаичностью металлических поверхностей, у которых почти каждая четверка атомов решетки является ловушкой для атомной фазы (см. подробней [2, 5]).

Г. К. Боресков попытался повторить наш расчет, но без знания истинной поверхности платиновой проволоки и степени ее заполнения атомной фазой. Ясно, что такую операцию нельзя назвать расчетом, так как произвол здесь почти неограничен. Те цифры, которые приведены выше, отвечают упрощенному предположению, — что истинная поверхность совпадает с видимой (что преувеличивает результат) и что все атомы этой поверхности активны (что его преуменьшает). В результате получается некоторая компенсация этих ошибок и мог получиться правдоподобный результат, но вполне легко этого могло и не быть. Мы целиком оставляем точность такого расчета на научной ответственности Г. К. Борескова.

Как видно из изложенного анализа, данные В. С. Чесаловой, так же как и данные А. П. Карнаухова, являются небезупречными с экспериментальной стороны и не дают основания для тех выводов, которые делает из них Г. К. Боресков.

Выдвигая тезис о постоянстве удельной (отнесенной к единице поверхности) каталитической активности данного вещества, Г. К. Боресков не мог не знать, что его утверждение находится в противоречии с большим экспериментальным материалом, полученным другими исследователями.

Например, он несомненно должен был знать об исследованиях удельной каталитической активности, произведенных на основе теории ансамблей в лабораториях Н. И. Кобозева (Москва, МГУ), А. В. Фроста (Москва, МГУ), Л. А. Николаева (Москва, МИИТ), Д. В. Сокольского (Алма-Ата, АН Каз.ССР), И. А. Зубовича (Ярославль, Химико-технологический институт), в которых было изучено около полусотни случаев катализа.

Во всех этих случаях была получена определенная зависимость удельной активности от заполнения поверхности, которая ясно говорит о сильном влиянии степени агрегации атомов на их каталитические свойства. Ни о каком постоянстве удельной каталитической активности здесь не может быть и речи.

Если от нанесенных катализаторов перейти к кристаллическим, то Г. К. Борескову должны быть известны, например, работы Ринеккера с сотрудниками [9] по параллельному влиянию рекристаллизации серебра, меди и других катализаторов на их удельную поверхность и на их активность, из которых следует, что изменение активности и поверхности происходит совершенно не симбатно, и удельная активность сильно меняется с термической обработкой катализатора *.

Ясно, что тезис о постоянстве удельной активности непримирим с указанными исследованиями и ими опровергается.

Спрашивается — естественно ли, чтобы ученый выступал в какой-либо достаточно разработанной области науки так, как если бы он впервые, в виде некоего пионера, пришел на пустое место? А именно так выглядят выступления Г. К. Борескова.

Спрашивается также — продуктивно ли выдвигать такие представления в катализе, которые требуют отказа от всех основных представлений статистической физики?

Ведь с таким же основанием, с каким Г. К. Боресков отрицает активные центры в катализе (считая, что активность этих центров «поровну» распределена между всеми атомами поверхности), можно отрицать и активные молекулы в кинетике, считая их реакционноспособность также одинаково разделенной между всеми частицами.

Высказывать подобные представления — значит возвращаться назад к давно пройденным этапам науки.

Полагаю, что до получения новых данных продолжение настоящей дискуссии является мало продуктивным, так как это может привести только к перефразировке уже высказанных аргументов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
2. Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, Юбилейный выпуск, № 174, 17, 1955.
3. Н. И. Козев, Журн. физ. химии, 27, 761, 1953
4. Г. К. Боресков, Журн. физ. химии, 29, 2086, 1955.
5. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 29, 1650, 1955.
6. В. С. Чесалова, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М. 1953.
7. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1666, 1952.
8. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев и П. С. Филиппович, Журн. физ. хмиии, 13, 326, 1931.
9. G. Rienäcker, Zs. f. Elektr., 46, 369, 1940; G. Rienäcker, U. Bremer a. S. Unger, Proc. of the Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Gotbenburg, 1952, стр. 633—638; G. Rienäcker u. H. Bremer, Zs. ang. u. allg. Chem., 272, 126, 1953.

* В опытах Ринеккера с сотрудниками поверхность монотонно уменьшалась с температурой прогрева, а активность в ряде случаев даже возрастала; удельная же активность проходила через максимум.

К ВОПРОСУ О ВЕЛИЧИНЕ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ

(Замечания в связи с ответом Н. И. Кобозева)

Г. К. Боресков

В ответе Н. И. Кобозева повторяются сделанные ранее [1] критические замечания по поводу использованного нами [2] метода определения поверхности платины, нанесенной на силикагель. Эти замечания уже были мною подробно рассмотрены [3] и я не вижу необходимости возвращаться к этому вопросу.

Значительную часть своего ответа Н. И. Кобозев посвящает доказательству невозможности роста более крупных кристаллов металла на носителе за счет более мелких кристаллов. Между тем реальность этого процесса доказана экспериментально. В работе А. Б. Шехтер и И. И. Третьякова [4] приведены многочисленные электронномикроскопические снимки, на которых наглядно видны исчезновение при нагревании более мелких кристаллов серебра и золота на различных носителях и одновременный рост более крупных кристаллов. Попытка Н. И. Кобозева опровергнуть факты при помощи расчетов возможного изменения упругости пара мелких кристаллов мало убедительна, тем более что вследствие вынужденного произвола в выборе значений исходных величин эти расчеты позволяют получать любые результаты.

Не буду останавливаться на замечаниях Н. И. Кобозева по работе В. С. Чесловой, так как затронутые вопросы достаточно полно освещены в статье, направленной в печать.

Наиболее существенным из обсуждаемых вопросов мне кажется сравнение активности одноатомного «ансамбля» платины, постулируемого Н. И. Кобозевым, с активностью одного атома на поверхности кристаллической платины. Если бы, как это утверждает Н. И. Кобозев, каталитической активностью обладали бы только единичные «ансамбли», а кристаллическая платина играла бы лишь роль инертной подкладки, то активность одного «ансамбля» была бы значительно выше средней активности одного атома на поверхности платины.

На основе экспериментальных данных по активности кристаллической платины (массивная и губчатая платина) мною было показано [3], что в действительности имеет место обратное соотношение, и средняя активность одного атома на поверхности кристаллической платины в 10 раз больше активности одноатомного «ансамбля», вычисленной в работе В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозева [5].

Пытаясь опровергнуть этот вывод, Н. И. Кобозев указывает, что в цитированной работе приведено и более высокое значение активности одноатомного «ансамбля», и даже упрекает меня в «произволе» при выборе только одного из этих значений. Этот упрек несправедлив. В работе В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозева говорится совершенно четко, что собственная активность одноатомного «ансамбля» платины при 450°, не искаженная влиянием носителя, составляет $3{,}58 \cdot 10^{-18}$ (в условных единицах). Более высокое значение, вычисленное из опытов при малых заполнениях поверхности носителя платиной ($3{,}2 \cdot 10^{-17}$), авторы рассматривают как аномальное, зависящее от природы носителя и связанное с его воздействием. Таким образом предпочтение, оказанное мною первому значению активности, согласуется с мнением авторов работы, изложенным в статье, и не моя вина, если теперь это значение не устраивает Н. И. Кобозева. Впрочем, надо заметить, что для существа разбираемого вопроса выбор между приведенными значениями активности одноатомного «ансамбля» не имеет решающего значения.

В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозева принимают активность катализатора пропорциональной проценту превращения двуокиси серы, что сильно преувеличивает активность при малых степенях превращения по сравнению с более высокими, так как окисление двуокиси серы на платине тормозится продуктом. Определенная таким путем активность зависит от степени превращения, и это необходимо учитывать при сравнении с активностью кристаллической платины. Более высокая величина активности одноатомного ансамбля — $3{,}2 \cdot 10^{-17}$ — была вычислена из опытов, при которых степень превращения была мала, в среднем около 40%.

На платиновой проволоке эта степень превращения в тех же условиях достигается при поверхности, равной 350 см^2. Вычисление, аналогичное проведенному в статье [3], показывает, что и в этом случае активность одноатомного «ансамбля» в три раза ниже активности одного атома на поверхности кристаллической платины. Если

провести более строгий расчет, характеризуя активность величиной константы скорости реакции, вычисляемой по одному из кинетических уравнений, учитывающих торможение продуктом, то придем к выводу, что активность одного атома на поверхности кристаллической платины в 62 раза больше активности одноатомного «ансамбля», если исходить из первого значения работы [5], и в 18 раз больше, если использовать второе значение.

При оценке этого результата надо учесть, что, с точки зрения теории ансамблей, активность одноатомного «ансамбля» должна быть, по крайней мере, на два порядка выше средней активности атома на поверхности кристаллической платины, так как концентрация на поверхности отдельных, не взаимодействующих между собой атомов не может быть значительной. Таким образом расхождение между экспериментально найденной величиной активности одного атома на поверхности кристаллической платины и величиной, возможной с точки зрения теории ансамблей, достигает трех порядков.

Сомнения, высказанные Н. И. Кобозевым в отношении точности электрохимического метода определения коэффициента шероховатости массивной платины, мне не кажутся убедительными. Но, независимо от этого, никакие разумные предположения о величине шероховатости не могут поколебать однозначности вывода о полном несоответствии представлений теории ансамблей с экспериментальными данными по окислению двуокиси серы на платине. Даже если бы значение активности одноатомного ансамбля оказалось равным средней активности атома на поверхности кристаллической платины, что так стремится доказать Н. И. Кобозев, то и в этом случае вывод о неприменимости теории ансамблей к процессу окисления двуокиси серы на платине оставался бы справедливым.

Заключительную часть своего ответа Н. И. Кобозев посвятил критике моих взглядов о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности (отнесенной к единице поверхности) веществ одинакового химического состава. Как бы отрицательно ни относился к моему мнению Н. И. Кобозев, взяв на себя труд его обсуждать, он должен был бы правильно его сформулировать. Несоблюдение этого условия лишает обсуждение смысла. Ограничусь поэтому указанием, что правильное изложение моих взглядов по этому вопросу читатель может найти в докладе на Совещании по гетерогенному катализу [6].

Мнение Н. И. Кобозева, что работы, выполненные в связи с теорией ансамблей, свидетельствуют об изменении удельной каталитической активности в широких пределах,— ошибочно. Во всех этих работах исследовались катализаторы на носителях, и поверхность нанесенного каталитически активного компонента не определялась. Поэтому из данных этих работ нельзя сделать никаких выводов о величине удельной каталитической активности, отнесенной к единице поверхности.

Надо заметить, что, вопреки мнению Н. И. Кобозева, вопрос о возможных пределах изменения удельной каталитической активности веществ одинакового химического состава исследован экспериментально совершенно недостаточно. Считать эту область достаточно разработанной, к сожалению, нет оснований, и заниматься исследованием удельной каталитической активности не только не предосудительно, а совершенно необходимо.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
6.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 27, 761, 1953.
2. Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 2, 1814, 1952.
3. Г. К. Боресков, Журн. физ. химии, 29, 286, 1955.
4. А. Б. Шехтер и И. И. Третьяков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 349.
5. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 2 , 703, 1952.
6. Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 5.

КРИТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ М. М. ПАВЛЮЧЕНКО «КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ»

П. И. Белькевич

В статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ» [1] дается якобы новый вывод кинетического уравнения

$$v = ke^{\varphi t}, \tag{1}$$

которое применялось рядом исследователей (например, [2]) для описания зависимости термического разложения взрывчатых и других веществ от времени.

Вывод экспоненциального уравнения (1), даваемый в работах исследователей, применявших это уравнение к экспериментальным данным, основывался на простом предположении о существовании пропорциональности между скоростью реакции и числом вновь зарождающихся реакционных цепей, например, в следующей форме:

$$\frac{dN}{dt} = kt, \tag{2}$$

где N — число реакционных цепей, существующих в момент времени t.

Интегрирование этого выражения дает

$$N = \text{const} \cdot e^{kt}, \tag{3}$$

а так как скорость реакции пропорциональна числу реакционных цепей, существующих в данный момент времени t, то

$$v = ae^{kt}. \tag{4}$$

В указанной статье М. М. Павлюченко получает то же самое уравнение, прибегая при его выводе к совершенно ненужным усложнениям, основанным на ошибочных представлениях.

М. М. Павлюченко в основу вывода уравнения (1) кладет взаимоисключающие представления. С одной стороны, он рассматривает ход реакции, как идущей через рост объемных ядер твердого продукта. Так, на стр. 999 [1] мы читаем: «За время между τ и $\tau + d\tau$ образовалось $f(0)\,\mathrm{ch}\,(\sqrt{2\pi Nkt})\,vNd\tau$ новых центров, каждый из которых затем превращается в полушар радиуса $(t-\tau)v$ и объема $^2/_3\,(t-\tau)^3\pi v^3$. Объем всех полушаров, возникших между τ и $\tau + d\tau$ ко времени t, будет равен

$$f(0)\,\mathrm{ch}\,(v\sqrt{2\pi Nkt})\,vN^2/_3\,(t-\tau)^3\,\pi v^3 d\tau.$$

Весь объем прореагировавшего вещества ко времени t равен

$$V_{(t)} = {}^2/_3 f(0)\,v^4 N\pi \int_0^t (t-\tau)^3\,\mathrm{ch}\,(v\sqrt{2\pi kN\tau})\,d\tau + V(0), \tag{15}$$

где $V(0)$ — объем прореагировавшего вещества ко времени $t = 0$».

Буквенные обозначения следующие: v — скорость линейного распространения реакции; N — число молекул на единице площади; $f(0)$ — совокупность длин всех окружностей, ограничивающих область поверхности раздела для начального момента времени; t — время; τ — момент времени.

Из этого абзаца ясно видно, что М. М. Павлюченко рассматривает реакцию как продвижение сплошного сферического фронта, являющегося границей раздела между непрореагировавшим и прореагировавшим веществом.

С другой стороны, М. М. Павлюченко рассматривает процесс образования новых центров, от которых происходит рост ядер твердого продукта, как цепной процесс, идущий через образование свободных атомов и радикалов, причем, по М.М. Павлюченко, образование таких центров происходит на поверхности кристаллов в пределах круга с радиусом $(t-\tau)v$, описанного вокруг центра, возникшего в момент времени τ. Таким образом получаются, что новые центры реакции возникают в пределах уже ра-

стущего ядра твердого продукта. Картину развития реакции, которую использует М. М. Павлюченко, можно сравнить с картиной распространения фронта волнового движения по Гюйгенсу. Как хорошо известно, Гюйгенс рассматривает фронт волны как геометрическое место точек, представляющих собою центры сферических волн, взаимодействие которых дает фронт волны прежней формы, если только волна не встречает на своем пути каких-либо препятствий. Точно так же новые центры реакции, образующиеся, по М. М. Павлюченко, на границе между ранее образовавшимся ядром твердого продукта и еще непрореагировавшим веществом, не могут дать иного результата, как общий фронт реакции прежней формы. Следовательно, механизм образования новых центров реакции, предложенный М. М. Павлюченко, не приводит к цели, для достижения которой он придуман. Он не в состоянии объяснить образование таких центров.

Выводы дальнейших формул, содержащиеся в статье М. М. Павлюченко, являются по этой причине чисто математическими упражнениями, не имеющими под собой физической основы. Естественно, поэтому не может быть и речи о том, что М. М. Павлюченко удалось получить более общую формулу [формула (17) в его статье] частным случаем которой якобы является уравнение (1).

Академия наук БССР
Институт торфа
Минск

Поступила
2.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 29, 996, 1955.
2. V. E. Garner, Journ. Chem. Soc. (L), 34, 985, 1938; В. Е. Гарнер, Усп. химии, 8, 1173, 1939.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

КОЛЕБАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕН, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЛАМИНАРНОМ РЕЖИМЕ ИСТЕЧЕНИЯ ГОРЮЧЕГО

А. И. Маклаков

Недостаточно изученным вопросом диффузионного горения является поведение пламени в неподвижном воздухе при ламинарном режиме истечения газа.

Проведенные нами исследования показали, что поведение такого пламени зависит от скорости истечения газа; при малой ее величине пламя стационарно, при несколько большей — оно начинает колебаться, увеличиваясь и уменьшаясь по длине почти в два раза. С дальнейшим ростом скорости характер колебания меняется. Вершина колеблющегося удлиненного факела отрывается в виде язычка и догорает вверху (см. рисунок). Колебания совершаются периодически, если скорость невелика; при больших ее значениях периодичность нарушается.

Шлирен - картина пламени этилена, полученная на теневом приборе Теплера при ширине щели 0,02 мм и нити 0,04 мм; экспозиция $^1/_{500}$ сек.

Такие явления наблюдаются не только при сжигании газов, но и жидкостей (бензин, керосин, этиловый спирт и эфир).

Выяснены некоторые закономерности этих явлений. Критическая скорость, при которой возникают колебания, зависит от диаметра и материала горелки, отклонения ее от вертикального положения, природы горючего газа, количества добавленных к нему негорючих примесей и кислорода, но не зависит от длины горелки и длины трубок, подводящих газ. Пламена, горящие на горелках, диаметр которых менее 3 мм, вообще не колеблются.

В определенном интервале скоростей течения газов (от 5 до 200 см/сек. для пламени окиси углерода) колебания носят устойчивый периодический характер. Частота колебаний меняется в пределах 10—15 гц. Она почти не зависит от природы газа, скорости подачи его и несколько уменьшается с увеличением диаметра горелки (если диаметр меняется от 5 до 12 мм, то частота изменяется от 15 до 12 гц).

Если скорость истечения горючего меньше критической, при которой возникают колебания, то пламя можно заставить колебаться, подавая азот или углекислый газ с небольшой скоростью по трубке большего диаметра, расположенной концентрически с горелкой. Изменением скорости подачи N_2 или CO_2 можно менять частоту в пределах от 4 до 15 гц.

Причиной колебаний пламени, повидимому, является периодическое изменение условий смесеобразования, определяющих диффузионное горение. Известно, что пламя окружено продуктами горения. Если в некоторый момент их концентрация в прилегающем к зоне реакции слое большая, то доступ окислителя к ней, особенно в верхней части факела, затрудняется, в результате чего горение замедляется, а это ведет к увеличению высоты пламени. Но уменьшение количества топлива, сгорающего в единицу времени на единице поверхности пламени, улучшает условия диффузии O_2, так как концентрация продуктов горения в слое уменьшается, вследствие этого горение ускорится, а высота пламени сократится. Это, в свою очередь, ведет к увеличению концентрации продуктов горения вокруг зоны реакции, и весь вышеописанный процесс повторится.

Аналогичным влиянием этой оболочки на ход горения объясняется большинство наблюдаемых явлений, в том числе и отрыв вершины пламени. Он происходит в месте наибольшего утолщения оболочки, где доступ O_2 особенно затруднен, что видно по фотографии. Сами колебания имеют автоколебательный характер. В настоящее время проводится дальнейшее изучение описанных явлений.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило 4.VII.1954

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ ИСТОЛКОВАНИЮ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУВОЛНЫ ПРОСТЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Я. И. Турьян

Использование термодинамических представлений в полярографии, как и вообще в электрохимии, основано на наблюдающейся в целом ряде случаев обратимости электродных процессов. К такого рода процессам относится процесс, протекающий на многих амальгамных электродах:

$$M^{n+} + ne + Hg \rightleftarrows M\,(Hg), \tag{1}$$

где M^{n+} — простой ион металла, M (Hg) — амальгама этого металла.

Основываясь на обратимости подобных процессов, Гейровский и Ильнович [1] вывели известное уравнение полярографической волны ионов металлов, растворяющихся в ртути:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \tag{2}$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a k_s}{f_s k_a}, \tag{3}$$

где φ — потенциал, соответствующий силе тока i, i_d — диффузионный ток, $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны, φ_a^0 — нормальный потенциал амальгамы, k_s — константа пропорциональности в уравнении Ильковича для ионов металла в растворе, k_a — то же для атомов металла в амальгаме, f_s — коэффициент активности ионов металла в растворе, f_a — то же для атомов металла в амальгаме.

Уравнение (3) уже само по себе является термодинамической характеристикой потенциала полуволны. Однако проверка его затруднительна, так как нормальные потенциалы амальгам φ_a^0 изучены плохо.

Лингейн [2] и, независимо от него, Штакельберг [3] с целью термодинамического объяснения потенциалов полуволны получили на основании уравнения (3) зависимость между потенциалом полуволны и хорошо изученным обычным нормальным потенциалом металла.

Уравнение Лингейна [2] имеет вид:

$$\varphi_{1/2} = \varphi_M^0 + E_s + \frac{RT}{nF} \ln N_{\text{насыщ}} f_{\text{насыщ}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a k_s}{f_s k_a}, \tag{4}$$

где φ_M^0 — нормальный потенциал металла, E_s — э. д. с. системы $M\,(s)/M^{n+}/M\,(Hg)_{\text{насыщ}}$, $N_{\text{насыщ}}$ — молярная доля металла в насыщенной амальгаме.

При выводе уравнения (4) Лингейн [2] выразил активность металла в амальгаме через молярную долю и соответствующий коэффициент активности. Подобная подстановка, принципиально не являющаяся ошибкой, в данном случае нежелательна, так как приводит к различной размерности k_s и k_a. Использовав при проверке уравнения (4) величину k_s в μА/м-моль/л вместо μ А/моль/л, автор [2] сделал неправильный вывод о значительном различии в величинах k_s и k_a, т. е. о значительном различии в величинах коэффициентов диффузии иона в растворе и соответствующего атома в амальгаме.

Штакельберг [3], в отличие от Лингейна [2], выражает концентрацию металла в амальгаме в молярных единицах. Однако уравнение Штакельберга содержит другой недостаток: автор [3] объединил величины E_s и активность металла в насыщенной амальгаме в одну величину f, лишенную всякого физического смысла и неудачно

названную автором коэффициентом активности амальгамы. В общем виде Штакельберг получил следующее уравнение:

$$\varphi_{1/2} = \varphi_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{68}{f}. \tag{5}$$

Пользоваться подобным уравнением крайне неудобно из-за наличия коэффициента f. Необходимо также отметить, что автор пренебрегает членом $\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a k_s}{f_s k_a}$, что делает уравнение (5) лишь приближенной зависимостью.

Таким образом уравнение Лингейна [2], содержащее физически обоснованные и доступные измерению величины, следует предпочесть уравнению Штакельберга [3]. Единственной поправкой, которую нужно внести в уравнение Лингейна, является замена концентрации в молярных долях на молярные единицы. Это и сделали Кольтгоф и Лингейн в своей известной монографии [4]. К сожалению, авторы не ограничились этой поправкой и допустили в выводе уравнения (4) новую неточность, не устраненную ими во втором издании этой монографии [5]. Причина этой неточности состоит в том, что авторы, пользуясь уравнением электродного процесса (1), не обратили внимания на то, что участие ртути в электродной реакции учитывается коэффициентом активности металла в амальгаме f_a, аналогично тому как соответствующее участие растворителя учитывается коэффициентом активности f_s. Поэтому правильным выражением потенциала амальгамного электрода будет

$$\varphi = \varphi_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_a f_a}{c_s f_s} \tag{6}$$

(c_a — концентрация металла в амальгаме, c_s — то же в растворе), а не уравнение, которым пользуются Кольтгоф и Лингейн:

$$\varphi = \varphi_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_a f_a}{a_{Hg} c_s f_s}, \tag{7}$$

где a_{Hg} — активность ртути в амальгаме. Ведь коэффициент активности металла в амальгаме при любой концентрации амальгамы экспериментально определяют путем использования уравнения (6) [6], а не уравнения (7), применительно к концентрационным амальгамным цепям.

Может показаться, что для полярографии неважно, каким пользоваться уравнением потенциала амальгамного электрода, уравнением (6) или уравнением (7), так как амальгама, образующаяся на капельном электроде, крайне разбавлена и при этом $a_{Hg} = 1$. Действительно это так, если, например, рассмотреть вывод уравнения Гейровского — Ильковича [уравнение (2)] и некоторые другие вопросы. Однако при нахождении зависимости между потенциалом полуволны и нормальным потенциалом металла оперируют с насыщенной амальгамой, у которой активность ртути может заметно отличаться от активности ртути в амальгаме, образующейся на капельном электроде. Поэтому использование уравнения (7), как это сделали Кольтгоф и Лингейн [4,5], приводит к неточному уравнению:

$$\varphi_{1/2} = \varphi_M^0 + E_s + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{насыщ}} f_{\text{насыщ}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a k_s}{f_s k_a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{Hg}^*}, \tag{8}$$

где a_{Hg}^* — активность ртути в насыщенной амальгаме, a_{Hg} — то же в амальгаме, образующейся на капельном электроде.

Получив это уравнение, авторы далее пренебрегают членом $\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{Hg}^*}$, считая, что $a_{Hg} \approx a_{Hg}^*$, после чего пользуются приближенным, по их мнению, уравнением:

$$\varphi_{1/2} \approx \varphi_M^0 + E_s + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{насыщ}} f_{\text{насыщ}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a k_s}{f_s k_a}. \tag{9}$$

В действительности же, уравнение (9), которое можно вывести из уравнения (7), является точной зависимостью между $\varphi_{1/2}$ и φ_M^0. Что же касается пренебрежения членом $\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{Hg}^*}$ в уравнении (8), то это сделано авторами без достаточных оснований.

Так, в случае амальгамы таллия, если принять $a_{Hg} = 1$ и $a^*_{Hg} = 0{,}4117$ [7], то $\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a^*_{Hg}}$ составляет 23 mV.

Здесь уместно обратить внимание, что в ряде наших работ [8—12] по исследованию полярографических характеристик металлов в неводных и смешанных растворителях мы пользовались уравнением (8). Однако это не может повлиять на точность полученных нами результатов, так как член $\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a^*_{Hg}}$ не зависит от природы растворителя.

Чтобы получить окончательное уравнение, описывающее зависимость между потенциалом полуволны и нормальным потенциалом металла, нужно подставить в уравнение (9) значения коэффициентов пропорциональности k_s и k_a из уравнения Ильковича. С этой целью можно воспользоваться двумя различными значениями этого коэффициента: во-первых, значением, найденным самим Ильковичем [13] и удовлетворяющим опытные данные с точностью ± 2—5%:

$$k_s = 607\ nm^{2/3} t^{1/6} D_s^{1/2}\ , \tag{10}$$

$$k_a = 607\ nm^{2/3} t^{1/6} D_a^{1/2}\ , \tag{11}$$

и, во-вторых, более точным значением, найденным полуэмпирическим путем Лингейном и Ловериджем [14] и, независимо от них, Стрехловым и Штакельбергом [15];

$$k_s = 607\ nm^{2/3} t^{1/6} D_s^{1/2} \left(1 + AD_s^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6}\right), \tag{12}$$

$$k_a = 607\ nm^{2/3} t^{1/6} D_a^{1/2} \left(1 - BD_a^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6}\right), \tag{13}$$

где n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, m — скорость истечения ртути, t — период капания, D_s — коэффициент диффузии иона металла в растворе, D_a — то же для атома металла в амальгаме, A и B — постоянные, которые, по Стрехлову и Штакельбергу [15], соответственно равны 17 и 30.

В зависимости от использования значений k_s и k_a из уравнений (10), (11) или уравнений (12), (13), получим следующие два уравнения:

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0_M + E_s + \frac{RT}{nF} \ln c_{насыщ} f_{насыщ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{faD_s^{1/2}}{f_s D_a^{1/2}}, \tag{14}$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0_M + E_s + \frac{RT}{nF} \ln c_{насыщ} f_{насыщ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{faD_s^{1/2} (1 + 17D_s^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6})}{f_s D_a^{1/2} (1 - 30D_a^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6})}. \tag{15}$$

Следует отметить, что уже Олдгам, Кивало и Лайтинен [16] при выводе уравнения обратимой полярографической волны использовали значения k_s и k_a из уравнений (12) и (13). Эти авторы впервые обратили внимание, что $\varphi_{1/2}$ должен незначительно (в пределах нескольких mV) зависеть от характеристики капилляра.

При сравнении вычисленных потенциалов полуволны с экспериментальными до сих пор пользовались полярографическими данными, полученными в сравнительно концентрированном фоне (0,1 M), что не давало возможности точно учесть величину коэффициента активности f_s (величиной $\frac{RT}{nF} \ln \frac{faD_s^{1/2}}{f_s D_a^{1/2}}$ чаще всего пренебрегали). Кроме того, не сравнивались результаты, найденные с различными капиллярами и различными электродами сравнения.

Накопленный нами экспериментальный материал по потенциалам полуволны Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+} на фоне 0,01 M NH_4NO_3 ($LiNO_3$) в воде с использованием различных электродов сравнения (0,1 и 1N каломельные) позволяет подробнее проверить уравнение (14) и впервые произвести проверку уравнения (15). В таблице приводятся результаты этой проверки. В расчетах были использованы значения φ^0_M, E_s, $c_{насыщ}$, $f_{насыщ}$ такие же, как и у Кольтгофа и Лингейна [4]. D_s принималось равным коэффициенту диффузии при бесконечном разбавлении; D_a — из работы Купера и Фурмана [17] $(D_a)_{Tl} = 0{,}99 \cdot 10^{-5}$, $(D_a)_{Cd} = 1{,}52 \cdot 10^{-5}$, $(D_a)_{Zn} = 1{,}67 \cdot 10^{-5}$ все в см сек.$^{-1}$. f_s вычислялся по предельному закону Дебая [при 25°C $(f_s)_{n=1} = 0{,}90$ и $(f_s)_{n=2} = 0{,}64$]. Содержащиеся в таблице потенциалы получены как средние величины из 5—10 полярограмм после внесения поправок на омическое сопротивление и нестандартность электрода срав-

нения. Электрод сравнения проверялся по $\varphi_{1/2}$ Tl^+ в 1N KNO_3, который равен 0,511V относительно насыщенного каломельного электрода. Воспроизводимость потенциалов полуволны, полученных в одной серии опытов $\pm 0{,}001 - 0{,}002$V. Все измерения выполнены при 25°C. Величины $\varphi_{1/2}$ в таблице выражены относительно насыщенного каломельного электрода.

Таблица

Сравнение вычисленных и экспериментальных потенциалов полуволны Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+}

Характеристика капилляра		Tl^+			Cd^{2+}			Zn^{2+}		
m мг/сек.	t сек.	$(\varphi^{1/2})$ вычис. из ур-ния (14), V	$(\varphi^{1/2})$ вычис. из ур-ния (15), V	$\varphi^{1/2}$ эксп., V	$(\varphi^{1/2})$ вычис. из ур-ния (14), V	$(\varphi^{1/2})$ вычис. из ур-ния (15), V	$\varphi^{1/2}$ эксп., V	$(\varphi^{1/2})$ вычис. из ур-ния (14), V	$(\varphi^{1/2})$ вычис. из ур-ния (15), V	$\varphi^{1/2}$ эксп., V
0,52	4,3	—0,450	—0,457	—0,456	—	—	—	—0,989	—0,993	—0,991
2,83	2,5	—	—	—	—0,568	—0,570	—0,567	—	—	—
1,20	3,1	—0,450	—0,455	(—0,440)	—0,568	—0,570	—0,566	—0,989	—0,992	—0,993
1,53	3,0	—0,450	—0,455	—0,453	—0,568	—0,570	—0,574	—	—	—
1,66	3,0	—	—	—	—	—	—	—0,989	—0,991	—0,995
1,01	3,0	—0,450	—0,455	—0,455	—	—	—	—	—	—
1,27	4,0	—	—	—	—0,568	—0,571	—0,578	—	—	—
1,16	3,0	—	—	—	—	—	—	—0,989	—0,992	—0,991

Из таблицы видно, что потенциалы полуволны Zn^{2+} и Tl^+ (за исключением одной, повидимому, ошибочной величины), измеренные с различными капиллярами и различными электродами сравнения, соответственно совпадали в пределах $\pm 0{,}001$—$0{,}002$V, что указывает на исключительно хорошую воспроизводимость этих величин. Среднее колебание величины $\varphi_{1/2}$ кадмия несколько большее и составляет $\pm 0{,}005$V. Из таблицы также следует, что $\varphi_{1/2}$, вычисленные по уравнению (15), полученному из уточненного уравнения Ильковича, несколько лучше согласуются с экспериментальными $\varphi_{1/2}$. Тем не менее и при использовании обычного уравнения Ильковича различие между $(\varphi_{1/2})_{вычч}$ [уравнение (14)] и $(\varphi_{1/2})_{эксп}$ в большинстве случаев лежит в пределах ошибки опыта $\pm 0{,}005$V. Таким образом вряд ли целесообразно, особенно в практической полярографии, с целью термодинамической характеристики потенциалов полуволны пользоваться более сложным уточненным уравнением Ильковича, типа приведенного выше или более новым [18].

Кишиневский государственный университет

Поступила 9.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Heyrovsky, D. Ilkovič, Coll. trav. chim. ČSR, 7, 198, 1935.
2. J. J. Lingane, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 2099, 1939.
3. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 45, 466, 1939.
4. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1947.
5. I. M. Kolthoff a. J. J. Lingane, Polarography. Sec. ed., Vol. I., N. Y., 1952.
6. Г. Льюис и М. Рендаль, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936, стр. 207.
7. Ch. E. Teeter, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3917, 1931.
8. А. Б. Кучкарев, А. Н. Иващенко, Я. И. Турьян, ДАН УзССР, 6, 27, 1951.
9. А. Л. Маркман, Я. И. Турьян, Журн. общ. химии, 22, 1715, 1952.
10. Я. И. Турьян, Журн. физ. химии, 28, 2129, 1954.

11. Я. И. Турьян и Э. И. Гринберг, Журн. физ. химии, 28, 2152, 1954.
12. Я. И. Турьян и М. А. Фишман, Журн. физ. химии, 29, 781, 1955.
13. D. Ilkovič, Coll. tr av. chim. ČSR, 6, 498, 1934.
14. J. J. Lingane a. B. A. Loveridge, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 438, 1950.
15. H. Strehlow u. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 54, 51, 1950.
16. K. B. Oldham, P. Kivalo a. H. A. Laitinen, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5712, 1953.
17. W. C. Cooper a. N. H. Furman, Journ. Amer. chem. Soc., 74, 6183, 1952.
18. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 57, 338, 1953.

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ «ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С АМИДОМ КАЛИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ»

А. И. Шатенштейн

В журнале Американского химического общества [1] напечатана названная статья, посвященная изучению реакции изотопного обмена водорода между жидким аммиаком и бензолом или некоторыми его производными при катализе амидом калия. Эта работа поставлена с целью выяснения влияния заместителей на кислотность атомов водорода ароматического кольца. В статье сказано, что впервые возможность таких опытов показана в 1954 году Симмонсом в Массачузетском технологическом институте (США).

В связи с этим считаю необходимым указать, что исследование водородного обмена между органическими соединениями и жидким аммиаком было начато автором этого письма в Физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова еще в 1947 году. В качестве катализатора обменной реакции также был применен амид калия. Первое сообщение о полученных результатах опубликовано в виде статьи «О сравнении силы очень слабых кислот» в 1950 году [2]. В серии последующих работ, выполненных автором совместно с Н. М. Дыхно, Л. Н. Васильевой, Е. А. Израилевич и Е. А. Яковлевой и опубликованных в широко известных журналах [3], изучен количественно водородный обмен между большим числом ароматических и алифатических соединений и жидким аммиаком при катализе амидом калия. Среди этих веществ имеются и такие (бензол, толуол, анизол), с которыми работали американские авторы.

Полученные результаты обсуждались в связи с вопросом о реакционной способности органических соединений кислотности углеводородов и о механизме реакций водородного обмена в статьях, напечатанных в 1952 и 1955 гг. [4,5].

Водородный обмен между органическими веществами и жидким дейтероаммиаком при катализе амидом калия использован в качестве метода получения дейтерированных соединений [6].

Большинство упомянутых работ было изложено в выпускаемом Американским химическим обществом реферативном журнале (Chemical Abstracts) [7] и таким образом должны быть известны Холлу, Пикколини и Робертсу, которые неправильно приписывают Симмонсу приоритет в исследовании водородного обмена между органическими соединениями и жидким аммиаком при катализе амидом калия.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
10. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Holl, K. P. Piccolini, J. P. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 4540, 1955.
2. А. И. Шатенштейн, ДАН, **70**, 1029, 1950; Журн. физ. химии, **25**, 1206, 1951.
3. А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Л. Н. Васильева, Е. А. Израилевич и Е. А. Яковлева, ДАН, **79**, 479, 1951; **85**, 381, 1952; **95**, 115, 1954; **94**, 923, 1955; **105**, 1024, 1955; Журн. физ. химии, **28**, 193, 1954.
4. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, **21**, 914, 1952; **24**, 377, 1955;
5. А. И. Шатенштейн, сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955.
6. Г. С. Ландсберг, А. И. Шатенштейн, Г. В. Перегудов, Е. А. Израилевич, Л. А. Новикова, Изв. АН СССР, сер. физич., № 6, 669, 1954.
7. A. J. Shatenchtein, C. A., **44**, 5194, 1950; **46**, 29, 9954, 1952; **47**, 3655, 4175, 1953; **48**, 10413, 11130, 1954; **49**, 5935, 13745, 1955.

ХРОНИКА

ОТ КОМИССИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР

На заседании Бюро Отделения химических наук АН СССР 11 октября 1955 г. была организована комиссия по химической термодинамике, которая своей деятельностью должна способствовать координации и развитию научных исследований, особенно экспериментальных, в области химической термодинамики.

В задачи комиссии входит:

1. Организация совещаний специалистов по отдельным разделам химической термодинамики совместно с работниками смежных разделов химической науки и представителями отраслевых институтов и ведомств для обсуждения тематики, координации научно-исследовательской работы и установления связи научных лабораторий с производственными организациями.

2. Направление в Бюро отделения химических наук АН СССР руководителям научных институтов и вузов представлений о желательных мерах для развития исследований в области химической термодинамики.

3. Постановка и обсуждение научных докладов по важнейшим перспективам направления химической термодинамики.

Комиссия по химической термодинамике просит всех товарищей, разрабатывающих проблемы химической термодинамики и смежных областей, или заинтересованных в постановке тех или иных термодинамических исследований в связи с различными проблемами других разделов химической науки и запросами производства, сообщить свои соображения по следующим вопросам:

1. Какие основные направления исследовательской работы в области химической термодинамики должны быть интенсивно развиты в Советском Союзе в ближайшие годы.

2. Какие конкретные термодинамические исследования необходимо провести в ближайшие годы для обеспечения технического прогресса в различных отраслях народного хозяйства.

3. В каких исследовательских институтах и вузах имеется возможность развить или организовать исследовательскую работу в отдельных важных направлениях химической термодинамики и какие организационные меры могли бы способствовать такому развитию.

4. В каких направлениях термодинамические исследования целесообразно в ближайшее время развивать в Вашем институте или лаборатории или необходимо развивать в других исследовательских центрах для всестороннего и успешного разрешения больших научных и научно-технических проблем, в разработке которых Ваш институт или лаборатория принимает или в будущем примет участие.

Комиссия просит всех заинтересованных лиц принять участие в ее работе по интересующим их вопросам.

Соображения по указанным пунктам и по другим общим и специальным вопросам, связанным с развитием термодинамических исследований в Советском Союзе, комиссия просит направлять:

Председателю Комиссии — чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимову Москва В — 261, Боровское шоссе, дом 1, кв. 499, или заместителю председателя Комиссии проф. П. Г. Стрелкову Москва В — 133, Калужское шоссе, 32. Институт физических проблем АН.

ОТ ОРГКОМИТЕТА 4-ГО СОВЕЩАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

В конце сентября 1956 г. в Институте физической химии АН СССР предполагается созыв 4-го совещания по электрохимии, целью которого является обсуждение вопросов теории электродных процессов, а также разбор механизма явлений, протекающих в химических источниках тока и при использовании электролиза в химической промышленности и металлургии.

На Совещании предусматриваются как пленарные, так и секционные заседания. На пленарных заседениях будут рассмотрены следующие вопросы из области кинетики электродных процессов: 1) закономерности диффузионной кинетики в растворах, 2) природа элементарного акта электрохимических процессов и механизм реакций электровосстановления, 3) механизм реакций электроокисления (включая вопрос о пассивации металлов), 4) электроосаждение металлов, 5) электродные процессы в расплавах.

На пленарных заседаниях предполагаются 1—2 доклада вводного характера продолжительностью в 25—40 мин. по каждому из указанных вопросов и сообщения об отдельных работах продолжительностью в 10—15 минут.

Работа трех секций будет посвящена вопросу о химических источниках тока, электролизу в химической промышленности и электроосаждению металлов (как из водных растворов, так и из неводных сред). Доклады на секционных заседаниях должны быть посвящены вопросам исследования механизма процессов, имеющих прикладное значение, но не детальному рассмотрению их технологии и конструктивного оформления.

Желающие сделать доклад на этом Совещании должны представить тезисы доклада в двух экземплярах по адресу: Москва, В—71, Б. Калужская, 31, Институт физической химии АН СССР, секретарю Оргкомитета совещания С. И. Жданову для утверждения Оргкомитетом.

Оргкомитет

БИБЛИОГРАФИЯ

Сборник «Применение ультраакустики к исследованию вещества». Труды 1-й конференции профессоров и преподавателей педагогических институтов Министерства просвещения РСФСР под редакцией В. Ф. Ноздрева и Б. Б. Кудрявцева, вып. 1, изд. Моск. обл. педагогич. ин-та, Москва, 1955 г. цена 5 руб., тираж 1000 экз.

В последние годы ультраакустические методы находят себе все более широкое применение при исследовании строения и свойств вещества, а также при изучении ряда физико-химических процессов взаимодействия между компонентами сложных систем.

В Советском Союзе ультраакустические исследования проводятся многими лабораториями, находящимися в различных городах страны. При этом с сожалением приходится отметить недостаточную координацию в проведении исследований. Бывают случаи, когда работники одной лаборатории повторяют работы, уже выполненные в лаборатории другого института. Причина этому — недостаточно широкая информация о выполненных работах и о перспективных исследованиях в ведущих институтах и лабораториях.

Учитывая указанные недостатки, а также большой интерес, проявляемый со стороны научных работников к ультраакустическим исследованиям, следует приветствовать выпуск рецензируемого сборника.

В сборнике помещены семь работ, отображающие различные направления в решении общих проблем, а также в постановке и экспериментальном проведении акустических измерений.

Изучению распространения ультразвуковых волн в перегретых парах органических жидкостей посвящена статья В. Ф. Ноздрева. Эта работа представляет методический интерес, так как в ней показана возможность использования оптического метода для измерения скорости распространения ультразвука в парах. Кроме того, в ней сообщается об обнаружении дисперсии ультразвука в парах органических жидкостей и намечаются интересные, с точки зрения физико-химика, пути использования акустических измерений.

В статье Б. Б. Кудрявцева сделана попытка получить выражение для скорости звука в газе, исходя из закона распределения свободных пробегов. Автор получает выражение для закона распределения свободных пробегов в газе и делает на основании его ряд выводов и, в частности, указывает на статистический характер принципа наименьшего действия.

Вопросу о теории скорости звука в жидкостях посвящено исследование Л. Ф. Лепендина. Автору удалось установить границы применимости некоторых важных эмпирических закономерностей, которым подчиняется скорость распространения звука в жидкостях. В этой же работе на основании акустических измерений вычислено отношение теплоемкостей C_p/C_v для ряда органических жидкостей в широком интервале температур.

Большой интерес представляет изучение скорости распространения ультразвука в жидкостях вблизи температур их затвердевания. Экспериментальные исследования на эту тему выполнены З. И. Авдусь. В работе показано, что обычно наблюдаемая линейная зависимость скорости ультразвука от температуры вблизи температуры затвердевания нарушается. З. И. Авдусь справедливо указывает на недопустимость экстраполяции данных, полученных вдали от температуры кристаллизации на область превращения жидкости в твердое тело.

Методика изучения поглощения звука в жидкостях может дать ценные результаты при исследовании структуры жидкостей. Однако измерение поглощения звука экспериментально осуществляется менее точно, чем измерение скорости звука. Вопросам поглощения звука в жидкости и методике таких измерений посвящены статьи И. Г. Михайлова и Н. И. Кошкина.

В работе И. Г. Михайлова показано, что гипотеза жесткой неподвижной сетки не пригодна для объяснения дополнительного поглощения в растворах полимеров. Указанная работа свидетельствует о большой ценности акустических измерений для изучения строения растворов высокомолекулярных веществ.

В последние годы приобрел большое значение импульсный метод измерения скорости и поглощения звука. В. Ф. Яковлев критически сравнил два обычно используемых приема: первый, при котором расстояние между кварцем и рефлектором остается неизменным, и второй, при котором это расстояние изменяется. В работе показана принципиальная равноценность обоих методов и указаны их особенности.

До настоящего времени исчерпывающее описание импульсной ультразвуковой установки отсутствовало. Этот пробел восполняет помещенная в сборнике статья Н. И. Кошкина. Пользуясь данными этой работы, каждый физико-химик сможет построить импульсную ультразвуковую установку. Интересны также результаты измерений поглощения ультразвука в органических жидкостях в широком интервале температур. Исследования Н. И. Кошкина показывают, что одна и та же жидкость может при одних температурах иметь положительный, а при других отрицательный температурный коэффициент поглощения. Это следует рассматривать как указание на то, что с изменением температуры изменяется механизм процессов, обуславливающих поглощение звука в жидкости.

Оценивая сборник в целом, можно выразить уверенность в том, что его с интересом прочтут широкие круги физико-химиков, занимающихся изучением природы жидкого состояния.

Выпуск подобных сборников (в ближайшее время выходит второй сборник) будет несомненно способствовать внедрению акустических методов в практику физико-химических исследований. Последнее особенно важно, если учесть, что акустические методы позволяют измерять вязкость жидкостей и тонких жидких пленок, производить быстрый анализ газовых смесей, изучать кинетику химических реакций, исследовать процессы перераспределения энергии между различными степенями свободы движения молекул и т. д.

Б. Н. Суслов

СОДЕРЖАНИЕ

Задачи Журнала физической химии в свете решений XX съезда КПСС 481

А. И. Розловский. О структуре фронта пламени 483

А. Е. Луцкий. О свободном объеме жидкостей 487

М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. IV. Исследование радикально-цепных реакций изотопного обмена иодистых алкилов с элементарным иодом 492

Г. М. Панченков и В. С. Третьякова. Кинетика последовательной гетерогенной реакции первого порядка в потоке 500

А. А. Колотий. Потенциометрическое исследование расплавленных систем, состоящих из галогенидов серебра и галогенидов натрия 508

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. I. Методы расчета сдвига потенциала разряда ионов за счет энергии смешения при образовании сплава 515

Т. И. Андрианова и О. М. Тодес. Кинетика каталитического окисления этилена на серебре 522

Г. М. Бартенев, С. А. Рейтлингер и Б. Е. Рубинштейн. Газопроницаемость и температуры стеклования полимеров 532

Р. А. Калиненко и В. В. Воеводский. Окисление пропана в присутствии брома. Роль поверхности 537

А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин. Теплопроводность водных растворов электролитов. II. Кажущиеся молярные теплопроводности. Механизм теплопроводности 548

А. Д. Степухович. Кинетика и механизм инициирования крекинга парафиновых углеводородов. 556

Ан. Н. Несмеянов, В. Я. Кабанов, Ю. П. Трусов и М. М. Привалова. Исследование изотопного обмена брома между бромидами элементов и органическими бромопроизводными 566

С. И. Кричмар и В. П. Галушко. О подавлении структурного травления при электрохимической полировке 577

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Реакции атомов кислорода с этиленом 581

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский. Исследование равновесия жидкости и пара в системе O_2 — Kr 589

М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета тепловых эффектов. I. 593

О. А. Осипов и И. К. Шеломов. Диэлектрическая проницаемость и средние дипольные моменты двойных жидких систем 608

Е. Н. Гурьянова и Л. С. Кузина. Дипольные моменты производных дитиокарбаминовых кислот 616

Р. М. Васенин. Зависимость перенапряжения от материала электрода . . 629

Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев. Термическая активация и дезактивация адсорбционных платиновых катализаторов при разложении перекиси водорода 639

Л. М. Катаева. Полиморфные превращения в жидкой монохлоруксусной кислоте 645

Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов I. Система In — Pb 651

П. А. Акишин, В. М. Татевский, Н. Г. Рамбиди, Н. Н. Мезенцова и Р. Я. Левина. Спектры комбинационного рассеяния непредельных пятичленных циклических углеводородов 660

Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. Кинетические особенности окисления н.-декана после прохождения начальной макроскопической стадии превращения катализатора . . . 665

А. И. Бродский, А. С. Фоменко и Т. М. Абрамова. Изучение коррозии металлов при помощи тяжелого изотопа кислорода. I. Влажная атмосферная коррозия железа 676

Методы и техника физико-химического исследования

А. Г. Аникин. Сварка тонких термопар коротким импульсом тока 685

Дискуссия

С. В. Маркевич. По поводу одного уравнения кинетики реакций твердых веществ 688
В. М. Новаковский. К вопросу о равновесном и стационарном потенциале водородного катода в условиях неводородной атмосферы 691
Б. Барановски. Последствия истолкования явлений термической диффузии в металлах по И. А. Одингу 696
С. И. Якубсон. О статье М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева 698
Н. И. Кобозев. Ответ Г. К. Борескову 700
Г. К. Боресков. К вопросу о величине поверхности и каталитической активности платины, нанесенной на силикагель. (Замечания в связи с ответом Н. И. Кобозева). 704
П. И. Белькевич. Критические замечания к статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ» 706

Письма в редакцию

А. И. Маклаков. Колебания диффузионных пламен, возникающих при ламинарном режиме истечения горючего 708
Я. И. Турьян. К термодинамическому истолкованию полярографических потенциалов полуволны простых ионов металлов 709
А. И. Шатенштейн. По поводу статьи «Обменные реакции дейтерированных производных бензола с амидом калия в жидком аммиаке» . . 714

Хроника

От Комиссии по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СССР 715
От Оргкомитета 4-го совещания по электрохимии 716

Библиография

Б. Н. Суслов. Рецензия на сборник «Применение ультраакустики к исследованию вещества» 717

Т-02692 Подписано к печати 28/IV 1956 г. Печ. л. 20,5 + 1 вклейка Уч.-изд. л. 23,3
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7¹/₂ Зак. 131 Тираж 4175 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Ваграмян А. Т. и Соловьева З. А. **Методы исследования процессов электроосаждения металлов.** (Институт физической химии). 1955. 251 стр. Ц. 9 р. 70 к. в переплете

Исследования по коррозии металлов. 2. Новые методы и приборы для коррозионных испытаний. (Труды Института физической химии, выпуск III). 1951. 87 стр. с илл. Ц. 3 р. 60 к.

Исследования по коррозии металлов. 4. Вопросы теории коррозии. (Труды Института физической химии, выпуск V). 1955. 266 стр. с илл. Ц. 14 р. 55 к.

Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. Труды Всесоюзной конференции по катализу. Под ред. члена-корр. АН СССР С. З. Рогинского, д-ра хим. наук Н. И. Шуйкина и др. (Комиссия по катализу при Отделении химических наук АН СССР). 1949. 443 стр. Ц. 25 р. 60 к.

Труды Института истории естествознания и техники. Том. 2. История химических наук и химической технологии. 1954. 174 стр. Ц. 9 руб. в пер.

Химия в изданиях Академии наук СССР. Том 1. Вып. 2. 1931—1935. Составили О. П. Каменоградская и В. П. Алексеев. (Химическая литература СССР. Том 1. Вып. 2. Под ред. В. П. Барзаковского и К. И. Шафранского, с предисловием О. Е. Звягинцева). 1951. 245 стр. с илл. Ц. 15 р. 30 к. в пер.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»

Иногородним заказчикам книги высылаются по почте наложенным платежом

Заказы направлять по адресу: Москва, ул. Куйбышева, 8, Контора «Академкнига»